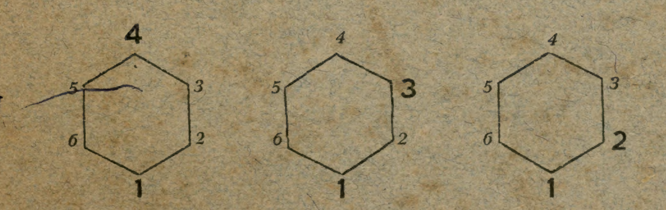
Alla gentilissima Signora
[illegible] Luisa offerta da
G. Körner

L'Opera Classica

di Guglielmo Koerner

La determinazione del luogo chimico

nei composti così detti aromatici



PUBBLICAZIONI DI G. KOERNER RACCOLTE ED ORDINATE IN OCCASIONE DEL 50° ANNIVERSARIO DELLA SUA LAUREA ❧ ❧ ❧

Giessen, 6 settembre 1860 - Milano, 1910.

I classici lavori del prof. Guglielmo Koerner intorno alla **determinazione del luogo chimico** *nelle sostanze così dette aromatiche, videro la luce, in pubblicazioni staccate, nei Rendiconti di Accademie, o Società scientifiche italiane e straniere ed in periodici speciali non sempre facilmente accessibili.*

Allievi, colleghi ed amici del prof. Koerner ànno ritenuto che la raccolta di quei lavori nel presente volume tornerà omaggio gradito al Maestro e scienziato insigne, nell'occasione del cinquantesimo anniversario della sua Laurea.



L'OPERA SCIENTIFICA DI GUGLIELMO KOERNER



GVILELMO KOERNER
PRÆCLARO SCRIPTIS ET INVENTIS
SCIENTIÆ AVCTORI
PER QVADRAGINTA ANNOS
MEDIOLANI CHEMIÆ MAGISTRO
COLLEGÆ DISCIPVLI AMICI
GRATVLANTES
MCMX

L'OPERA SCIENTIFICA DI GUGLIELMO KOERNER

Parole di **Giacomo Ciamician.**

Caro ed illustre Collega,

Il sapere generalmente apprezzata l'opera a cui si è dedicata la parte migliore della propria vita, l'unanime consenso di colleghi e di estranei nel considerare utile al progresso del sapere umano il proprio lavoro, è senza dubbio il guiderdone più alto a cui un cultore di scienza può aspirare. Ma tali apprezzamenti, tali giudizi lusinghieri, credo siano graditi, per dir così, in ragione diretta della distanza da cui provengono: le lodi pronunciate a bruciapelo mi pare debbano invece riuscire penose e rappresentare quasi una specie di tortura morale per un uomo di sentimenti delicati e modesti. E questo stato d'animo lo fece esprimere assai bene Wagner al suo Hans Sachs:

Euch wird es leicht, mir macht ihr's schwer,
Gebt ihr mir Armen zu viel Ehr.

E però, caro Professore, parlando oggi dell'opera Sua scientifica, mi sforzerò di rappresentarla nel modo più oggettivo possibile per non mettere la sua modestia a troppo dura prova.

Signori,

Si potrebbe chiedersi quale sia il modo più proficuo per ritrarre da una ipotesi il maggior utile per lo sviluppo di una data dottrina. Forse a molti potrà sembrare che in tale riguardo convenga procedere con grande prudenza per non introdurre nella scienza concezioni ipotetiche troppo ardite, che non si trovino poi in concordanza con la realtà dei fatti. Io credo invece

che il progresso della scienza sia stato ritardato piuttosto da soverchia prudenza che da soverchio ardire. Nella scienza bisogna a tempo sapere osare come in materia di amore: sapere osare subito e andare fino in fondo; i reclami ed i rammarichi del poi non servono a nulla. L'indugio nell'applicazione dei concetti ipotetici spesso significa ritardo nello sviluppo delle dottrine scientifiche. La storia della scienza è piena di tali esempi. Il Kekulé, di cui oggi spesso ricorrerà il nome, aveva col suo modello dell'atomo di carbonio rappresentato il concetto fondamentale da cui sorse quello dell'atomo di carbonio asimmetrico, ma non seppe o non azzardò ritrarne tutte le conseguenze, che poi portarono alla ben nota teoria delle isomerie ottiche e geometriche. Prima di lui il Gerhardt non seppe, forse per troppa prudenza, condurre a buon fine la sua riforma, di cui aveva già affermato le idee principali. E per finire con un caso recente: il famoso moto browniano è stato posto in relazione con le teorie cinetiche soltanto in questi ultimi tempi, mentre una simile relazione era stata intraveduta dal Wiener fino dal 1863.

Sembra strano, ma pure deve dipendere da una certa ritrosia del nostro spirito, se le ipotesi più fortunate hanno avuto alle volte uno sviluppo ritardato.

Al nostro caro Collega invece un tale rimprovero non può essere fatto: egli seppe osare a tempo e però il suo nome resterà per sempre legato ad una delle più felici concezioni teoretiche, che vanti la chimica nel campo dei composti di carbonio.

Ed ora debbo anzitutto dichiarare che chiedo scusa ai Colleghi se dirò cose ben note ed a quelli che non sono chimici, se farò uso delle formole. Ma io vorrei essere inteso da tutti, e massime da coloro che non coltivano la nostra scienza: perchè ognuno di voi qui presenti sapeva, anche prima di entrare in quest'aula, che il professore Koerner è un grande chimico: il mio compito è appunto quello di rendere evidenti a tutti le ragioni per cui Egli deve essere così considerato.

Verso il 1865 si conosceva un notevole numero di composti chiamati aromatici per le proprietà odorose di alcuni di essi, che appartenevano ancora ai *corps à sèrier* ma stavano in stretta relazione con quel famoso idrocarburo che nel 1825 Faraday aveva scoperto nel gas illuminante compresso (quale si usava allora) e che Mitscherlich riconobbe nel 1834 essere identico all'idrocarburo che si ottiene dall'acido benzoico. A questo idrocarburo, che

Faraday aveva chiamato *bicarburetted hydrogen*, venne però imposto il nome di benzolo, che conserva tuttora. In quel tempo Kekulé ebbe la felice idea d'immaginare pel benzolo una formula assai diversa da quelle usate fino allora per la rappresentazione dei composti di carbonio, spinto a far ciò dalle proprietà peculiari dei corpi aromatici e dal rimarchevole rapporto fra l'idrogeno ed il carbonio C_6H_6 nel benzolo stesso. Egli racconta nel suo discorso fatto alla Società chimica di Berlino nel 1890, in occasione del 25° anniversario della teoria dei composti aromatici, in modo assai originale e suggestivo come egli pervenne a quella concezione, che, come tutti sanno, consiste nell'ammettere che i sei atomi del carbonio tetravalente, unendosi l'uno all'altro alternativamente per un legame semplice ed uno doppio, vengono a formare un anello, in guisa che a ciascuno di essi, resti ancora una valenza disponibile, saturata dall'idrogeno.

H
C
H C   C H
H C   C H
C
H

Questa ipotesi ebbe un significato speciale e costituì per sè stessa un progresso nella teoria della struttura dei composti di carbonio, perchè essa è una rappresentazione materialistica, che va un po' oltre a quella delle formule usate fino allora, le quali sono una assai più diretta derivazione della teoria dei tipi. Per questa maggiore materializzazione della teoria, l'ipotesi di Kekulé dovette sembrare assai ardita e suscitò aspre polemiche nella parte conservatrice dei chimici di quel tempo; la storia ricorderà sempre, come un istruttivo esempio della curiosa avversione da approfondire i concetti ipotetici per tema che siano troppo azzardati, le critiche aspre ma divertenti del Kolbe, il quale malgrado la sua opposizione era poi un fautore della teoria atomica e di quella della valenza. Secondo il suo pensiero era lecito parlare in via ipotetica di atomi ma fino ad un certo limite, al di là del quale la scienza positiva cadeva nell'astratto, nel vago, nel campo delle supposizioni fantastiche, risibili e sconclusionate: e dire che in-

vece la via del progresso stava appunto al di là di quel limite così pericoloso!

La formula del benzolo di Kekulé introdusse nella chimica dei composti di carbonio una serie di problemi di indole direi quasi geometrica, che aprirono nuovi orizzonti alla ricerca sperimentale. Il primo problema fu quello intorno alla distribuzione dei sei atomi d'idrogeno. Al Kekulé non apparve subito evidente la loro equivalenza: oltre alla buona, egli suppose possibile una seconda formula, che non aveva un significato preciso e che egli stesso poi abbandonò. Il secondo problema era quello delle isomerie, che assume nei derivati del benzolo un carattere speciale; esso fu posto dal Kekulé in modo preciso ed esauriente. La soluzione di queste questioni, a cui il prof. Koerner prese tanta parte, segnò uno dei maggiori trionfi per la chimica del carbonio: l'intuizione e la previsione teoretica, seguite passo a passo dalla prova sperimentale, desteranno sempre in chi legge quelle classiche memorie un senso di viva ammirazione. Soltanto un'altra volta la chimica organica si trovò davanti ad un quesito similmente arduo: quello delle isomerie ottiche e geometriche che presentano le materie zuccherine ed i loro derivati, il quale, come tutti sanno, venne mirabilmente risolto da Emilio Fischer.

La dimostrazione della eguale disposizione dei sei atomi di idrogeno nel benzolo venne data per la prima volta dal Koerner (¹). Ma che egli sia stato realmente il primo a risolvere questa importante questione, confesso di saperlo appena dalla scorsa estate. Perchè, Signori, il nostro Koerner ha avuto sempre una curiosa cattiva abitudine — vede, Professore, che non Le risparmio anche i rimproveri — quella cioè di non curare la pubblicazione dei propri studi; anzi alle volte non li pubblicò affatto! È proprio il difetto opposto a quello che ha oggi la maggior parte dei chimici, i quali pur troppo lavorano spesso soltanto per pubblicare. Si vede che in Lui prevale sull'ambizione, lo spirito del ricercatore, che lavora per trovare senz'altra preoccupazione, nè altro fine. Dunque, questa dimostrazione, di cui io qui purtroppo non posso dare i particolari, fu pubblicata, o meglio seppellita nel 1869 nel *Giornale di Scienze Naturali ed Economiche di Palermo*, per cui,

(¹) Essa venne poi indipendentemente fornita dal Ladenburg nel 1874. (*Berichte*, VII, pag. 1684 e VIII, pag. 1666). Vedi pure il suo opuscolo: *Theorie der aromatischen Verbindungen*, 1876.

date le consuetudini della letteratura chimica, rimase sconosciuta.

Ammessa la uniforme ed equivalente distribuzione dei sei atomi d'idrogeno nel benzolo, risulta per i derivati di questo una serie di isomerie, che furono, come già dissi, dedotte dal Kekulé. Ma qui sorgeva subito la parte più difficile del secondo problema: come si fa a sapere in genere, o in un determinato caso, quale sia la costituzione di questi derivati.

Era necessario trovare il modo di risolvere il problema della *determinazione del luogo chimico* nei derivati del benzolo, come venne chiamato dal Koerner. Non si deve credere che il Kekulé non si sia preoccupato di tale questione: egli fece anzi un tentativo che merita di essere qui ricordato, perchè, a mio avviso, prova come il Kekulé, anche in questo caso, non abbia voluto trarre dalla sua ipotesi tutte le conseguenze a cui essa doveva necessariamente condurre. Nella sua classica memoria del 1866 (1) a proposito dei derivati trisostituiti, egli, contemplando precisamente il caso delle sei bibromomononitrobenzine (che divenne poi famoso per il lavoro fondamentale del Koerner) ne dispone le formule in tal modo, che quello specchietto contiene *in nuce* la soluzione del problema. Ma egli non pensa a risolverlo per quella via; fa, invece, in altra parte della memoria (2) delle considerazioni per trovare il posto che probabilmente un secondo atomo di bromo andrebbe ad occupare nel monobromobenzolo, che si trovavano in contraddizione con quanto l'esperienza già allora insegnava (Baeyer).

Il merito di avere pel primo intravveduta la possibilità di pervenire con sicurezza alla determinazione dei posti negli isomeri del benzolo e di avere indicato poi la via più rigorosa per arrivarvi spetta indubbiamente al Koerner, sebbene questo grande merito, per le ragioni sopra deplorate, non gli sia stato subito riconosciuto e forse ancora oggi non gli venga unanimamente attribuito nella piena misura che gli spetta. Fin dal 1866 in una Nota sulla sintesi della resorcina, egli cercò di classificare i derivati trisostituiti del benzolo mettendoli in serie secondo la loro costituzione, cioè la posizione dei radicali sostituenti, lavoro

---

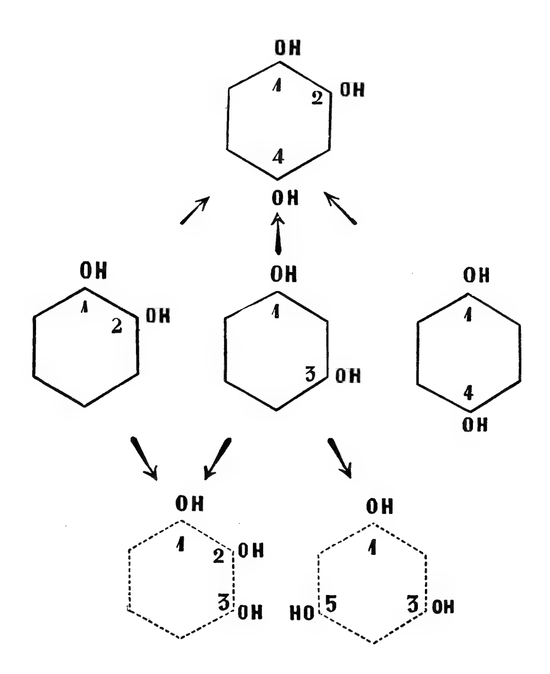
(1) Untersuchungen über aromatische Verbindungen. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, vol. 137, pag. 159. Vedi anche Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften, N. 145, pag. 54 - (1904).

(2) Ibidem, pag. 174.

questo che doveva necessariamente precedere quello della determinazione dei posti. Egli si giovò a questo scopo di alcune eleganti trasformazioni, passando dai tre monojodofenoli alle tre biossibenzine, preparando il terzo jodofenolo, che non era ancora conosciuto, ed ottenendo da questo colla potassa la resorcina.

In questa Nota egli afferma d'essere sulla via che deve condurre alla determinazione dei posti, e quale sia questa strada apparisce con tutta chiarezza da un lavoro successivo del 1867, la famosa nota pubblicata nei Bollettini dell'Accademia di Bruxelles: " *Faits pour servir à la determination du lieu chimique dans la série aromatique* „.

Riferendosi sempre al caso delle tre biossibenzine egli fa notare come quella delle tre biossibenzine, la quale potrà essere ottenuta da tutte e tre le anzidette biossibenzine, per introduzione di un terzo ossidrile, dovrà contenere i tre radicali ossidrilici nelle posizioni 1, 2 e 4.



In questa previsione è contenuto il nucleo fondamentale di quello che io chiamerei il teorema di Koerner sulla determinazione dei posti nei derivati del benzolo. E difatti il Koerner stesso soggiunge che in tutti gli altri casi la dimostrazione sarà

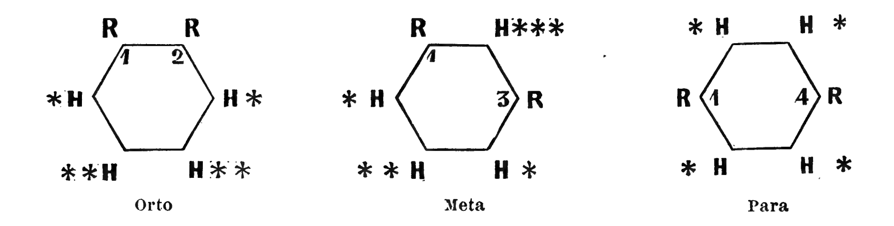
analoga soltanto che essa talvolta potrà riuscire più difficile, richiedendo la preparazione di un maggior numero di derivati. Ma prima della enunciazione completa del suo teorema passarono parecchi anni; il Koerner lavorava indefessamente per poterlo illustrare con un esempio sperimentalmente rigoroso e completo.

Intanto da molte parti, segnatamente in Germania, giungevano nuovi contributi intorno a questi studi e si facevano dei tentativi per risolvere la questione principale. Fra questi va ricordato quello assai fortunato del Baeyer (1866), relativo al mesitilene, di cui più tardi il Ladenburg (1875) dimostrò l'esattezza e quello del Gräbe (1869) sull'acido ftalico per la sua relazione colla naftalina, della quale Dewar e Erlenmeyer, con felice intuizione, avevano indovinata la formola di struttura. Ma tali vedute erano allora tutt'altro che provate. Scosso evidentemente da tutte queste pubblicazioni il Koerner si decise a farsi vivo e così comparve nel 1869 la Memoria, di cui già feci parola, nel *Giornale di Scienze Naturali ed Economiche di Palermo*. Koerner si trovava allora nel laboratorio di Cannizzaro ed io mi raffiguro facilmente, perchè ne feci anch'io a suo tempo l'esperienza, l'interesse con cui il grande Maestro avrà seguito lo svolgersi di queste ricerche, le quali riguardavano inoltre i suoi propri studi, e l'incitamento che il Koerner ne avrà avuto a proseguirle con alacrità.

Finalmente nel 1874 l'opera elaborata con tanta persistenza e fatica comparve: " Studi sull'isomeria delle sostanze aromatiche a sei atomi di carbonio ", nel 4° volume della *Gazzetta Chimica italiana.*

È un lavoro di gran mole per la copia di materiale sperimentale in esso contenuta, del quale il Koerner si giova per lo sviluppo del suo teorema diretto alla determinazione dei posti nelle isomerie dei derivati polisostituiti del benzolo.

Il teorema si fonda sulla diversa simmetria che acquista la formola del benzolo quando in essa due atomi di idrogeno sono sostituiti da due radicali eguali tra di loro:



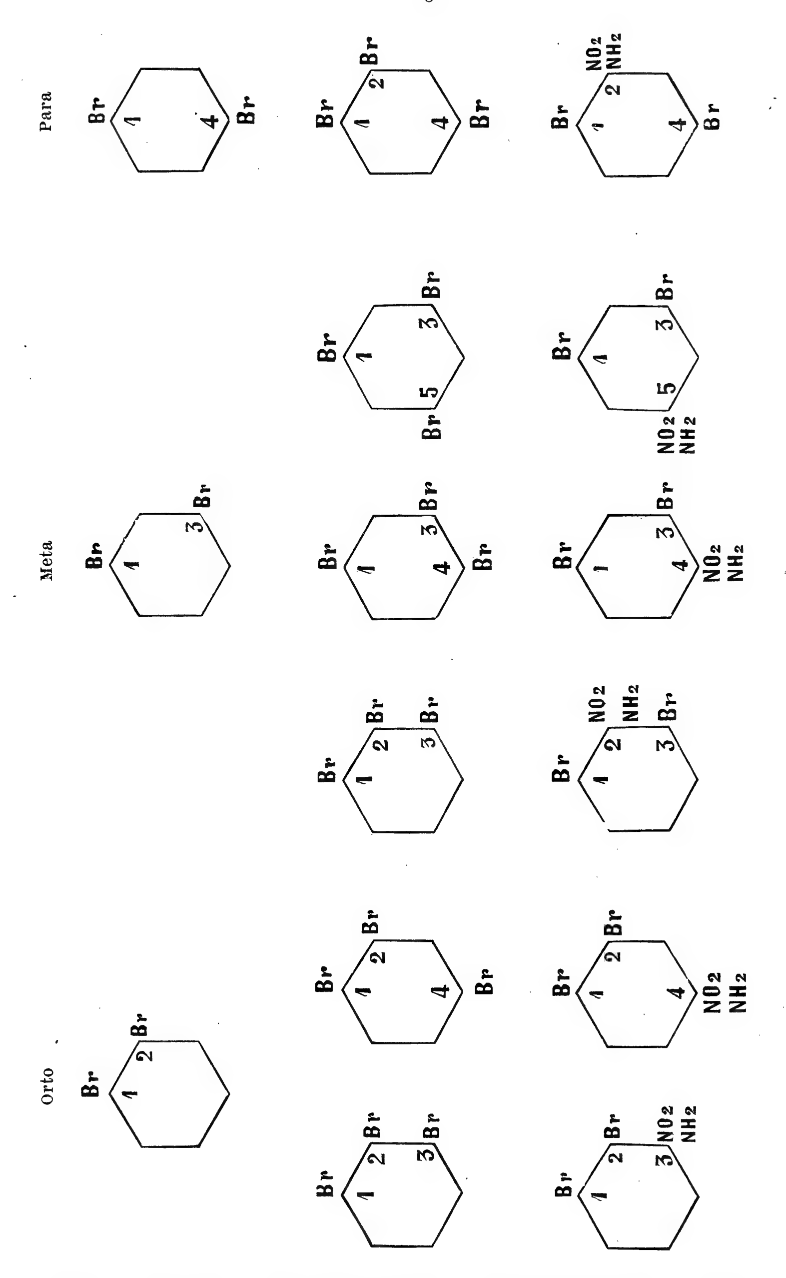
Orto Meta Para

Apparisce subito evidente che i quattro atomi di idrogeno nel sistema *para* sono tra di loro equivalenti, che similmente il sistema *orto* contiene due paia di atomi di idrogeno diversi per posizione, ma formati ciascuno da due atomi di idrogeno che si equivalgono, che finalmente il sistema *meta* è il più complicato, perchè contiene un solo paio di idrogeni equivalenti, mentre degli altri due atomi di idrogeno, ciascuno ha una posizione speciale, che è diversa da quella dei due primi. Ne viene di conseguenza che se si introduce in questi tre derivati bisostituiti al posto di un atomo di idrogeno un terzo radicale, diverso dai due primi, si avrà nel sistema *para* un solo composto, nel sistema *orto* due composti tra di loro differenti, nel sistema *meta* tre diversi derivati. In questo caso il numero totale degli isomeri sarà di sei, che si ridurrà a tre quando tutti e tre i radicali sostituenti saranno eguali tra di loro.

Il criterio del Koerner per determinare la posizione dei sostituenti nei derivati del benzolo è dunque oltremodo semplice ed elegante ed è indipendente da ogni altra ipotesi all'infuori da quella fondamentale. La rigorosa dimostrazione sperimentale che il Koerner dette del suo teorema, confermò però l'ipotesi del Kekulé sulla costituzione del benzolo e offrì una prova della meravigliosa sicurezza con cui le formule di struttura permettono di prevedere in ogni dato caso il numero dei possibili composti di carbonio.

Il prof. Koerner illustrò il suo teorema coll'esempio delle tre bibromobenzine (1) abbandonando il primo tentativo di servirsi degli ossifenoli (biossibenzine) perchè presentava difficoltà sperimentali troppo gravi; egli mise le prime in relazione coi derivati contenenti rispettivamente un terzo atomo di bromo, il gruppo nitrico e quello amminico:

(1) Un'analoga deduzione è stata fatta da P. Griess per i diamminobenzoli. *Berichte*, V, pag. 192 e VII, pag. 1223.



Non è facile, ma riesce ancor oggi di grande diletto e profitto, seguire il filo che condusse questo meraviglioso Maestro nell'arte dello sperimento in chimica organica, attraverso ai vari composti e le loro molteplici e delicate vicende, a determinare

la costituzione delle tre bibromobenzine e dei loro rispettivi derivati. Ma un diletto anche maggiore si proverebbe ammirando la magnifica raccolta di prodotti, frutto di questi studi, perchè il prof. Koerner, oltre a quello dei fiori, ha anche il culto delle sostanze ben cristallizzate.

Il nostro illustre Collega non ha mai abbandonato del tutto il suo tema favorito, sebbene, come vedremo, egli si sia occupato anche di altri argomenti di chimica organica. Massime in questi ultimi tempi, incominciando dal 1904, assieme al dott. Angelo Contardi, egli ha ripreso gli antichi studi, allo scopo di completare la serie dei composti alogenati del benzolo e dei loro derivati nitrici ed amidati. Questo lavoro, in parte anche di revisione e di epurazione, è rivolto inoltre ad un fine teorico: quello cioè di tentare di risolvere il problema così detto dell'intima struttura del benzolo, perchè fino dai primordi, oltre a quella di Kekulé, varie altre formule sono state proposte e largamente discusse per cercare di decidere se esistano realmente i tre doppi legami kekuléiani o se le sei valenze eccedenti dei sei atomi di carbonio riuniti ad anello sieno altrimenti distribuite:

A questo riguardo il Koerner fino dal 1869, giovandosi del modello di Kekulé, aveva proposto una disposizione dei sei atomi di carbonio nello spazio che presentava qualche vantaggio, e che credo non abbia abbandonata. Io confesso che tutti gli sforzi fatti finora in questo indirizzo, relativi alle formule prismatica, diagonale e centrica del benzolo, sebbene abbiano avuto il loro merito ed abbiano giovato a chiarire i caratteri peculiari del benzolo e dei suoi derivati, non mi sembra sieno stati fortunati. Del resto dalle formule di struttura non si deve pretendere più di quanto possono dare: la loro importanza riguarda segnatamente la sistematica dei composti di carbonio. Il contegno di questi dipende da altri fattori, la cui esatta conoscenza per ora ci sfugge,

e che staranno in relazione coll'ancora incerto significato fisico della valenza.

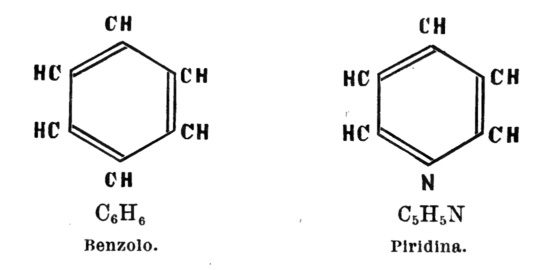
In questa categoria di ricerche non vanno però comprese quelle ancora in parte inedite, e che io conosco per la gentile cortesia del prof. Vanzetti, sulla eventuale differenza dei derivati nel sistema *orto* in relazione coi doppi legami kekuléiani:



Con una serie di assai eleganti metamorfosi il prof. Koerner dimostra che tale differenza non sussiste, ciò che mi sembra bene s'accordi con gli studi del Thiele sui doppi legami coniugati, quali sono appunto quelli ammessi dal Kekulé nella sua formula pel benzolo, la quale è ancor sempre la migliore.

Per quanto il prof. Koerner abbia coltivato di preferenza la chimica dei composti aromatici, pure ha rivolto la sua attività anche ad altri studi ed anche in altri campi è stato talvolta un precursore.

Fino dal 1869, pubblicata in forma di lettera al Presidente del Consiglio di perfezionamento dell'Istituto Tecnico di Palermo (1), il Koerner ha proposto la attuale formula per la piridina, che con felice intuizione assomigliò a quella del benzolo:



C_6H_6 Benzolo. C_5H_5N Piridina.

(1) Per la gentile cortesia del prof. Vanzetti vengo a sapere che il prof. Koerner in una Memoria presentata all'Accademia delle scienze di Francia, *Synthèse d'une base isomère à la toluidine* (Compt. rend. 1869), aveva, in una nota, indicata la sua formula della piridina. Questa parte teoretica però non venne pubblicata, forse perchè apparve allora troppo azzardata oppure in omaggio ai regolamenti dell'Accademia. Fu così che il Koerner risolvette di farne una comunicazione epistolare sul giornale di Scienze naturali ed economiche di Palermo.

La sostituzione dell'azoto al gruppo trivalente CH ricorre sovente in chimica organica e l'averla immaginata allora è un'altra prova della prontezza con cui il Koerner seppe approfondire ed applicare il concetto fondamentale del suo grande Maestro.

Questa formula della piridina fu per molto tempo attribuita al Dewar, che la pubblicò più tardi, e non è davvero da meravigliarsi se la priorità del Koerner anche in questo caso non venne tosto riconosciuta. Quale importanza abbia poi avuto questa formula per lo sviluppo della chimica dei composti organici azotati, lo si comprende facilmente, essendo quello piridico il gruppo fondamentale a cui si riferiscono alcuni fra i più importanti alcaloidi vegetali. Io stesso ben ricordo quanta luce essa portò in questo campo di studi, perchè sono stato testimone a Vienna delle note ricerche del Weidel e dello Skraup sulle basi piridiche e chinoliniche. Con la scoperta delle isomerie degli acidi piridincarbonici, comparabili a quelle dei derivati bisostituiti della benzina, scomparvero i dubbi e la felice previsione del Koerner servì da guida nello sviluppo di un nuovo capitolo della chimica organica. Ma anche sperimentalmente, con lavori eseguiti sotto la sua direzione, egli partecipò a queste ricerche.

Un altro argomento di notevole interesse per la chimica dei composti azotati è stato più recentemente trattato dal Koerner in collaborazione col prof. Menozzi. Questi studi riguardano una reazione, che permette di eliminare l'azoto dagli acidi amidati per mezzo della trasformazione nei loro derivati metilati e della successiva elimazione di trimetilammina. Gli autori si promettevano di applicare questa elegante metamorfosi anche agli alcaloidi naturali, ma pochi mesi dopo furono prevenuti dal Hofmann. (1). Anche chi ha l'onore di parlarvi ebbe a giovarsi, a proposito della pirrolidina, delle esperienze del Koerner e del Menozzi, perchè il Hofmann non aveva dato la esatta interpretazione dei fatti da lui osservati con la piperidina e la coniina, interpretazione che venne poi corretta da Ladenburg.

Fra i lavori di minor mole va qui citato quello sulle chinossaline, che si connette con gli studi sui derivati piridici e chinolinici. A proposito delle sue ricerche sulle ortodiammine aro-

---

(1) Koerner e Menozzi: 29 luglio 1880. Rendiconti dell'Istituto Lombardo, Serie II, vol. 13, fasc. 16. — A. W. Hofmann: Marzo 1881. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*. Berlino, vol. 14, pag. 496.

matiche il Koerner ottenne questi alcaloidi a nucleo doppiamente azotato, ma fu prevenuto da altri autori probabilmente per la poca sollecitudine che ebbe a pubblicare i risultati delle sue esperienze.

Accanto ai suoi argomenti prediletti il Koerner si occupò sempre ad intervalli più o meno lunghi di studi sulle sostanze organiche vegetali e già nel 1862 in principio di sua carriera egli eseguì un lavoro sull'olio di senapa. A questo gruppo di ricerche appartengono quelle sulla costituzione della siringina, un glucoside della Syringa vulgaris, che egli stesso estrasse dalla pianta; quella sulla frassina e frassetina, le assai estese ricerche sull'olivile e sulla sua costituzione, eseguite in collaborazione col dott. Vanzetti ed altre ancora. Naturalmente in questo momento ed in questo luogo non può essere mio cómpito quello di dare l'esatto elenco di tutte le pubblicazioni del prof. Koerner, cio che del resto non servirebbe a dare un quadro completo della sua attività scientifica, perchè chi sa quante ricerche già ultimate su varie sostanze aspettano di essere rese note ai chimici. Egli ebbe occasione, ad esempio, di occuparsi lungamente ed intensamente degli alcaloidi della corteccia di china e mi si dice che su tale difficile argomento esista un suo studio inedito assai esteso.

Ma per giudicare dell'influenza che il prof. Koerner ha esercitato sullo sviluppo della chimica organica basterebbero i suoi primi lavori. L'importanza della produzione scientifica non va giudicata dal numero delle opere di un autore, nè dal numero degli argomenti trattati. Vi sono quelli che hanno dato alla scienza una grande copia di risultati disparati, che riguardano le parti più svariate di una disciplina, altri invece che hanno concentrato la loro attività sulla soluzione di pochi, ma ben determinati problemi. Tanto gli uni che gli altri possono essere ugualmente utili e quando la potenza dell'ingegno li abbia innalzati al di sopra del comune livello, i risultati da loro conseguiti verranno ricordati quali pietre fondamentali su cui riposa l'edificio della scienza. Così il nome di Guglielmo Koerner, assieme a quelli di alcuni fra i maggiori chimici dei nostri tempi, resterà per sempre legato alla teoria dei composti aromatici.

15 maggio 1910.

.Pubblicazioni scientifiche del prof. G. Koerner

1861 — *Zur Blut - u. Harnanalyse bei Leuchaemie.* Berlin.
1862 — *Bildung des œtherischen Senfoels aus den Samen des schwarzen Senfs.* - In collaborazione col prof. Will, Leipzig.
1865 — *Quelques dérivés de l'acide phénique.* Bruxelles.
1866 — *Ueber einige Substitutionsproducte des Phenylalkohols.* " Liebig's Annalen „.
„ — *Synthèse de la résorcine.* Paris. — Comptes Rendus de l'Acacémie des Sciences.
1867 — *Faits pour servir à la détermination du lieu chimique dans la série aromatique:*
Dérivés jodés du phenol
„ nitrés „
„ qui contennient le groupe nitroxyle et des éléments halogènes à la fois. (Bulletin de l'Académie royale des sciences, des lettres et des beaux arts de Belgique).
1867 — *Synthèse de l'acide anisique.* Académie Royal de Belgique.
„ — *Synthèse de l'acide méthyloxybenzoïque.* Idem.
„ — *Synthèse d'un crésol nouveau et sur l'acide paraiodobenzoïque.*
1869 — *Synthèse d'une base isomère à la toluidine.* Paris. — Comptes Rendus de l'Académie des Sciences.
„ — *Sur la constitution de la pseudotoluidine.* Idem, idem.
„ — *Lettre à monsieur le Président du Conseil de perfectionnement de l'Institut tecnique de Palerme - (Constitution de la pyridine).* Palermo.
„ — *Fatti per servire alla determinazione del luogo chimico nelle sostanze aromatiche.* — Accademia di Scienze Naturali ed Economiche di Palermo.

1869 — *Dimostrazione dell'uguaglianza dei sei posti d'idrogeno nella benzina.* Palermo.

„ — *Sulla costituzione della pseudotoluidina.* Idem.

„ — *Azione del bromo sul toluene.* Idem.

„ — *Azione del cianuro potassico sull'anisolparasolfonato potassico.* Id.

„ — *Sopra due acidi nitrofenolsolfonici.* Idem.

„ — *Sull'acido iodobenzolparasolforico.* (Insieme al sig. E. Paternò). Idem.

„ — *Osservazioni sul cresol di varie origini.* (In collaborazione col dott. O. Simoncini. Idem.

1871 — *Sintesi di un alcool isomero all'anisico.* (In comune col prof. Cannizzaro). “ Gazzetta Chimica Italiana „. Idem.

1874 — *Studi sull'isomeria delle cosidette sostanze aromatiche a sei atomi di carbonio.* “ Gazzetta Chimica Italiana „.

„ — *Sulla preparazione della ortobibromoanilina.* R. Accademia dei Lincei.

1875 — *Intorno a due acidi benzolbisolforici ed ai loro rapporti con altri composti.* (In collaborazione col dott. Monselise). Istituto Lombardo di Scienze e Lettere.

„ — *Notizia sopra due nuovi derivati dell'acido floretico.* (In collaborazione col dott. P. Corbetta). “ Gazzetta Chimica Italiana „.

1876 — *Sulla costituzione dell'acido veratrico e del veratrol.* R. Istituto Lombardo di Scienze e Lettere.

1880 — *Trasformazione dell'acido aspartico in acido fumarico.* (In collaborazione col dott. A. Menozzi). Idem.

„ — *Sintesi di due nuovi acidi isomeri al vanillico.* (In collaborazione col dott. G. Bertoni). Idem.

1881 — *Eliminazione dell'azoto dalla tirosina.* (In collaborazione col dott. A. Menozzi). Idem.

„ — *Intorno ad alcuni prodotti di trasformazione della chinolina.* — R. Istituto Lombardo.

„ — *Sintesi della metilpiridina (picolina).* (In collaborazione coll'ing. Zanoni). R. Istituto Lombardo.

1882 — *Intorno all'acido caffeico ottenuto dalla Cinchona cupræa.* R. Istituto Lombardo.

„ — *Intorno all'olivile ed alcune sue trasformazioni.* (In collaborazione col dott. G. Carnelutti). R. Istituto Lombardo.

1883 — *Intorno all'azione del joduro metilico sulla leucina ed altre sostanze analoghe.* (In collaborazione col dott. A. Menozzi). R. Istituto Lombardo.

1883 — *Intorno agli alcaloidi della corteccia di Angustura.* (In collaborazione con C. Böhringer). R. Istituto Lombardo.

1884 — *Intorno ad alcune trasformazioni della ortonitroanilina e delle ortodiamine. (Le chinossaline).* R. Accademia dei Lincei.

1885 — *Intorno ad un nuovo acido isomero all'aspartico.* (In collaborazione col dott. A. Menozzi). R. Istituto Lombardo.

„ — *Intorno ai due nuovi isomeri della leucina.* (In collaborazione col dott. A. Menozzi). R. Accademia dei Lincei.

1886 — *Intorno ad alcuni nuovi derivati di sostituzione della benzina.* (In collaborazione col dott. V. Wender). R. Istituto Lombardo).

1887 — *Trasformazione degli acidi fumarico e maleico in acido aspartico e in asparagina.* (In collaborazione col dott. A. Menozzi). Idem.

„ — *Azione dell'ammoniaca sull'etere bromosuccinico.* (Idem). R. Accademia dei Lincei.

1888 — *Ricerche sulla composizione e costituzione della siringina. Un glicoside della syringa vulgaris.* R. Istituto Lombardo.

1889 — *Azione della metilammina sugli eteri maleico e fumarico.* (In collaborazione col dott. A. Menozzi). Idem.

1891 — *Intorno alla costituzione della frassina e frassetina.* (In collalaborazione con P. Biginelli). Idem.

1893 — *Intorno ad un omologo della asparagina ed alcuni derivati degli acidi omoaspartici.* (In collaborazione col dott. A. Menozzi). Idem.

1894 — *Notizen über zwei neue Abkömmlinge der Phloretinsaüre und über die Constitution der letzteren.* (In comune col dottor Corbetta). *Berl. Chem. Gesellsch.*

„ — *Azione del joduro metilico sulla metilasparagina.* (In collaborazione col dott. A. Menozzi). Idem.

1896 — *Azione della dimetilamina sugli eteri dietilici degli acidi fumarico e maleico.* (Idem). Idem.

1902 — *Sull'olivile.* (In collaborazione col dott. L. Vanzetti). “ Annuario della Societa Chimica di Milano „.

1903 — *Intorno all'olivile, sua composizione e costituzione* (Idem). R. Accademia dei Lincei.

1906 — *Nuove ricerche intorno alle sostanze dette aromatiche a 6 atomi di carbonio.* R. Accademia dei Lincei.

„ — *Intorno alla sesta nitrobibromobenzina.* (In collaborazione col dott. Contardi). R. Accademia dei Lincei.

1907 — *I quattro binitroderivati della ortobibromobenzina.* (Idem). Idem.

1908 — *Alcuni derivati nitro-alogenati della benzina, dell'anilina e dell'acetanilide.* (Idem). Società Chimica di Milano.

" — *Azione del bromo e dell'ipobromito sodico sopra la metanitroanilina e sopra alcune metanitroaniline alogeno-sostituite.* (Idem). R. Accademia dei Lincei.

" — *Iodurazione della metanitroanilina mediante ioduro e iodato potassico.* (In collaborazione col dott. Belasio). Idem.

1909 — *Azione dell'ipoclorito di calcio sulla metanitroanilina.* (In collaborazione col dott. Contardi). Idem.

QUELQUES DÉRIVÉS DE L'ACIDE PHÉNIQUE [1]

par le docteur **W. KOERNER.**

Bruxelles 1865.

M. Kekulé a publié récemment sur la constitution des substances aromatiques une théorie aussi simple qu'élégante, et qui rend un compte exact des réactions de ces corps. D'après lui, on peut les considérer comme dérivés d'un noyau commun qui n'est autre que la benzine, et auquel tous se laissent ramener plus ou moins directement. On peut, dans la benzine, remplacer l'hydrogène en tout ou en partie par le chlore, le brome ou l'iode, ainsi que par le reste de l'eau $\text{H}\text{Ɵ}$, que, pour la facilité du langage, j'appellerai le radical *hydroxyle;* et l'on arrive ainsi à dresser le tableau suivant:

$\text{Ꞓ}_6 H_6$	$\text{Ꞓ}_6 H_5 Br$	$\text{Ꞓ}_6 H_4 Br_2$	$\text{Ꞓ}_6 H_3 Br_3$
	$\text{Ꞓ}_6 H_5 (\text{HƟ})$	$\text{Ꞓ}_6 H_4 Br (\text{HƟ})$	$\text{Ꞓ}_6 H_3 Br_2 (\text{HƟ})$
		$\text{Ꞓ}_6 H_4 (\text{HƟ})_2$	$\text{Ꞓ}_6 H_3 Br (\text{HƟ})_2$
			$\text{Ꞓ}_6 H_3 (\text{HƟ})_3$, etc., etc.

Toutes les analogies portent à croire que l'on doit pouvoir remplacer le brome par l'hydroxyle dans les dérivés bromés de la benzine et obtenir respectivement les acides phénique, oxyphénique, pyrogallique, etc.; l'acide phènique bromé doit pouvoir engendrer la pyrocatéchine et l'acide pyrogallique; la pyrocatéchine bromée à son tour doit pouvoir donner naissance à l'acide pyrogallique, et ainsi de suite. On n'a publié que peu de faits

(1) *Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 2me série, tome XX, n. 6.
Toutes les substances décrites dans cette note on été analysées. On n'a pas jugé à propos de consigner ici les détails des résultats analytiques. (I dati analitici ed alcune aggiunte si trovano nella nota pubblicata sugli: *Annalen der Chemie und Pharmacie*, vol. CXXXVII, pag. 197, 1866).

dans cette direction; on a tenté, mais vainement, de transformer en acide phénique la benzine monobromée. On n'est pas encore parvenu à déterminer les conditions dans lesquelles s'opèrent ces transformations que la théorie fait prévoir, et c'est là qu'il faut chercher la cause du peu de résultas auxquels on est arrivé. Il résulte, en effet, des expériences relatées dans le travail que j'ai l'honneur de soumettre à l'Académie, ainsi que des observations faites dans la même direction par d'autres chimistes, que ce genre de réactions n'a lieu que très difficilment et à des températures fort élevées. C'est ainsi que M. Kekulé n'a pu transformer en acide salicylique, ni l'acide chlorobenzoïque qu'il a obtenu par l'action du pentachlorure de phosphore sur l'acide salycilique, ni l'acide bromobenzoïque de Peligot, si ce n'est en les traitant par la potasse en fusion. De même, Lautemann a observé que les acides salicyliques mono- et biiodé ne se transforment respectivement en acides oxy-salicylique et gallique, que sous l'influence de solutions très concentrées de potasse et d'une température très-élevée. Le même chimiste avait aussi trouvé que l'acide phénique monoidé, préparé de l'acide monoiodosalicylique, donne, sous l'influence de la potasse fondue, une petite quantité d'un corps volatil, qu'il a pris pour de l'acide oxyphénique, à en juger par ses propriétés.

J'ai eu en vue dans ce travail de préparer des produits de substitution bromés et iodés des combinaisons oxygénées qui se rattachent à la benzine, afin de les transformer ensuite en substance contenant plus d'hydroxyle encore.

Dans quelques cas aussi, j'ai essayé la réaction inverse: c'est-à-dire le remplacement de l'hydroxyle par le chlore ou le brome. La théorie permet de prévoir ces transformations, qui doivent conduire soit aux dérivés préparés directement au moyen de la benzine, soit à des isomères, dont on conçoit aussi l'existence probable. Pour le moment, j'ai borné mes recherches à l'acide phénique, et quoiqu'elles ne soient pas terminées complétement, je crois pouvoir publier les principaux résultats auxquels je suis parvenu, en réservant la suite de ce travail pour une prochaine communication.

L'acide phénique qui a servi à mes expériences m'a été donné par M. le professeur Donny, qui a mis à ma disposition, avec une rare générosité, des quantités considérables de ce produit parfaitement pur et magnifiquement cristallisé. Qu'il me soit permis ici de lui en exprimer ma vive reconnaissance.

Je crois devoir mentionner encore que j'ai conçu le plan de ce travail et entrepris mes primières expériences en collaboration avec M. le docteur Swarts. Mais une maladie l'ayant bientôt empêché de me continuer sa précieuse coopération, il a bien voulu renoncer à la part qui lui revenait dans ces travaux.

I. — Produits de substitutions bromés de l'acide phénique.

L'action directe du brome sur l'acide phénique n'a fourni jusqu'ici que l'acide tribromé. Mais on connaît, quoique fort imparfaitement, les acides mono- et bi-bromé, que l'on a obtenus en distillant avec de la baryte les acides salicyliques bromés correspondants. Mes expériences ont démontré qu'il existe aussi un acide phénique quadri- et quinti-bromé, et qu'on peut obtenir aisément toute cette série de corps par l'action directe du brome sur l'acide phénique.

Acide phénique monobromé.

Cahours a obtenu ce corps en distillant un mélange d'acide monobromosalicylique, de baryte et de sable. Il se borne à mentionner que c'est un liquide incolore. La méthode suivante permet de le préparer facilment et en grande quantité. On introduit dans un ballon 160 grammes de brome, dont on dirige les vapeurs par un courant d'air sec dans un autre ballon parfaitement refroidi et contenant 94 grammes d'acide phénique. On peut régler le courant d'air de telle sorte que tout le brome soit absorbé et qu'il ne se dégage que de l'acide bromhydrique. Cette méthode exige beaucoup de temps; mais elle donne un produit presque pur, ne renfermant que des trace d'acide tribromophénique qui se laissent entrainer par le courant d'air ou enlever par l'eau. On peut opérer plus rapidement, mais sur des quantités plus petites de matière, en dissolvant l'acide phénique dans 6 ou 8 fois son poids de sulfure de carbone, et en versant le brome goutte à goutte dans la solution bien refroidie; on élimine ensuite le sulfure de carbone en distillant au bain-marie.

Le produit obtenu par l'une ou l'autre de ces méthodes est coloré en brun: il est souillé d'un peu d'acide phénique non altéré, d'un peu de substances plus riches en brome, et retient toujours du sulfure de carbone. Pour l'avoir pur, il faut le distiller; mais

comme il se décompose à la distillation sous la pression ordinaire, il faut opérer dans le vide. Je me suis servi à cet effet, avec avantage, d'un appareil spécial, qui permet d'obtenir une raréfaction considérable de l'air, sans devoir employer de machine pneumatique. (Voir la planche).

a) Ballon contenant la substance à distiller;

b) Réfrigérant de Liebig;

c) Récipient;

d) Ballon où le vide se produit par l'absorption de l'acide carbonique dans la potasse;

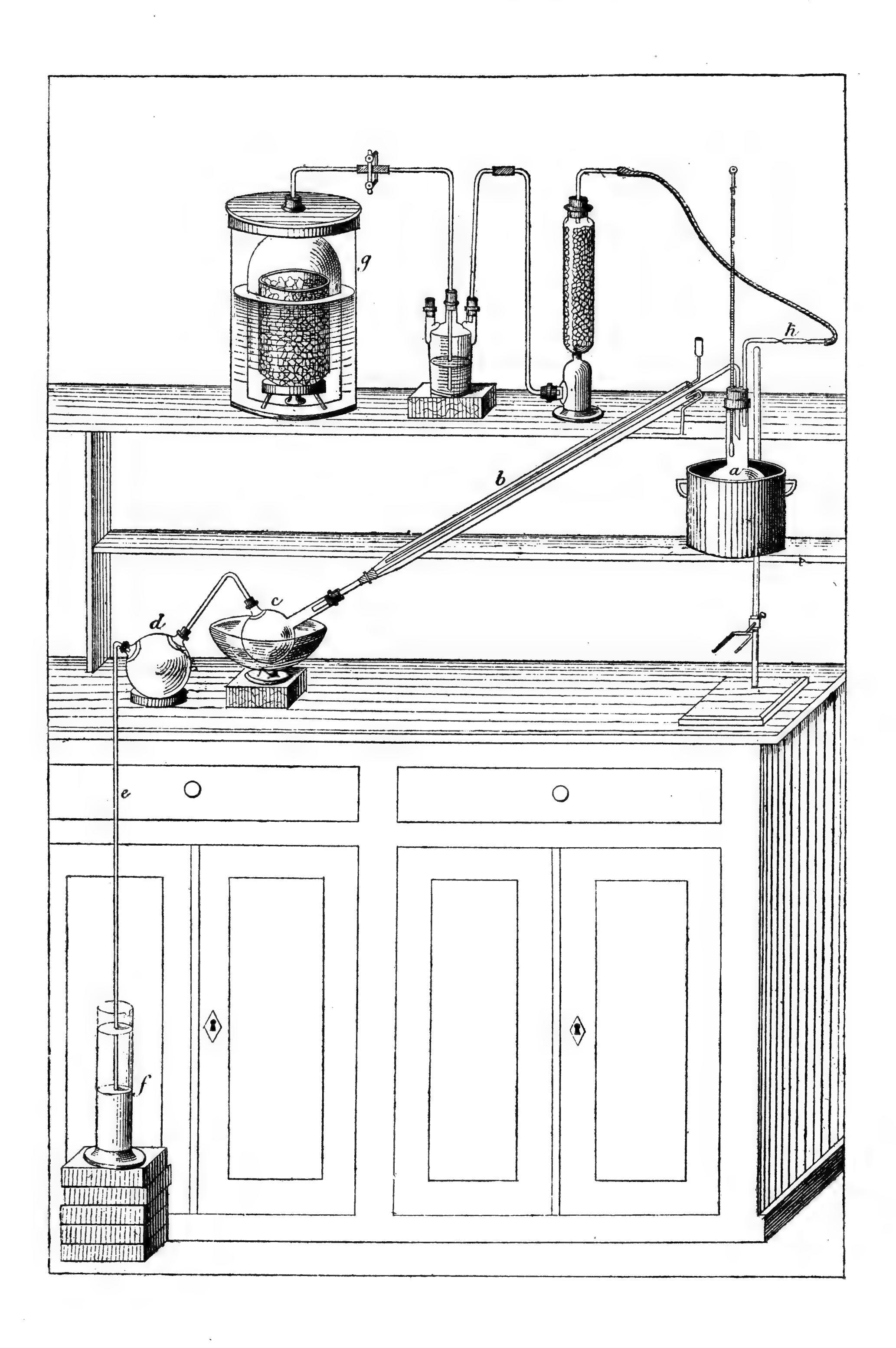
e) Tube barométrique;

f) Cylindre à moitié plein de mercure, à moitié d'une solution de potasse;

g) Appareil d'acide carbonique.

L'appareil étant monté comme l'indique la figure, on y fait arriver de l'acide carbonique par le tube *h* que l'on a préalablement étranglé en un de ses points. Quand tout l'air a été remplacé par l'acide carbonique, ce qui se reconnaît à l'absorption complète du gaz à l'extremité du tube barométrique plongé dans la potasse, on ferme au chalumeau l'étranglement du tube *h*, et l'on chauffe une des parties de l'appareil. Quand une partie de l'acide carbonique s'est ainsi dégagé par suite de la dilatation, on laisse refroidir; il se produit un vide partiel qui détermine l'ascension de la potasse dans le tube *e*, et, l'absorption de l'acide carbonique aidant, la liqueur alcaline ne tarde pas à monter jusque dans le ballon *d*. Quand la presque totalité de la potasse est passée de *f* en *d*, on soulève légèrment le cylindre de manière à faire plonger dans le mercure l'extrémité du tube barométrique. Comme on le conçoit, la potasse absorbe très-rapidement et par une large surface tout l'acide carbonique contenu dans l'appareil, et s'il a été bien purgé d'air, le vide se produit en peu d'instants; et le mercure monte dans le tube barométrique en formant une colonne qui peut avoir 75 centimètres. Je crois pouvoir recommander cet appareil pour la distillation dans le vide de toutes les substances acides.

L'acide monobromophénique bout à 132° sous la pression de 22 millimètres de mercure. On met à part les portions qui distillent avant 132° pour les rectifier ensuite, ce qui fournit encore une nouvelle quantité de produit.


g
h
a
b
c
d
e
f

A l'état de pureté, l'acide phénique monobromé est un liquide incolore, d'une densité de 1,6606 [1] et qui ne peut se distiller sans altération que dans le vide. J'ai voulu comparer ce point d'ébullition avec celui de l'acide normal; ce dernier bout dans les mêmes conditions à la température de 102°.

L'acide monobromé a une odeur pénétrante et désagréable; il est insolùble dans l'eau; l'alcool, l'éther, la benzine et le sulfure de carbone le dissolvent en toutes proportions. Appliqué sur la peau, il y produit immédiatement une ampoule.

Il s'unit aux alcalis pour donner des sels solubles; le chlorure ferrique ne le colore pas.

Chauffé pendant longtemps à 160°-180° avec la potasse alcoolique dans un tube scellé, il se transforme en acide rosolique. Un grand excès de potasse régénère l'acide phénique.

Acide bibromophénique.

Cet acide a été obtenu par Cahours, sous forme d'une huile qui se concrète par le refroidissement, dans la réaction mentionnée plus haut. On l'obtient de la même manière que l'acide monobromé, en traitant soit ce dernier, soit l'acide phénique par la quantité voulue de brome. On rectifie ensuite dans le vide, en recueillant ce qui passe à 154°, sous la pression de 11 mill.

Il forme de petites aiguilles d'un blanc éclatant, fusibles à 40°, et qui se subliment déjà à la température ordinaire; leur odeur est faible, mais extrèmement pénétrante et désagréable; elle imprègne les habits et les cheveux pendant fort longtemps. Cet acide se décompose en partie à la distillation; mais, dans le vide, il se volatilise sans laisser le moindre résidu. L'eau ne le dissout presque pas; il en est tout autrement de l'alcool, de l'éther, de la benzine et du sulfure de carbone.

Acide tribromophénique.

Cette substance est la mieux connue de celles qui nous occupent. Je ne citerai pas ici les différentes méthodes qui ont servi à sa préparation. Je me bornerai à décrire celle dont je me suis servi pour l'obtenir, et qui me parait la plus avantegeuse: on verse goutte à goutte du brome sur de l'acide phénique, en refroi-

---

[1] A la temperature de 30° et rapportée à la densité de l'eau à 0°.

dissant d'abord, et en favorisant la réaction vers la fin par une douce chaleur; on obtient ainsi une masse solide et dure, de couleur jaunâtre qu'on dissout dans l'alcool. On ajoute de l'eau chaude à cette solution, jusqu'à ce qu'un trouble permanent commence à se manifester; l'acide tribromé se dépose alors par le refrodissement sous forme de longs cristaux très déliés, d'une blancheur éclatante et d'un éclat soyeux. Ils fondent à 95°, et distillent presque sans altération à une température tres élevée. Ils sont inodores, assez solubles dans l'alcool et donnent avec les bases des sels critallisables.

Acide phénique quadribromé.

Si l'on chauffe l'acide tribromé pendant plusieurs heures à 170° avec une molécule de brome dans un tube scellé, la couleur du brome disparaît; il se produit des torrents d'acide bromhydrique, et il reste dans le tube une masse cristalline fortement colorée. On la fait cristalliser plusieurs fois de l'alcool, en décolorant par le noir animal et en rejetant les parties qui offrent la solubilité la plus grande et la plus faible. La portion de solubilité moyenne offre la composition d'un nouveau produit de substitution de l'acide phénique, à savoir celle d'un acide phénique quadribromé. Ce corps est beaucoup moins soluble dans l'alcool que les précédents; il cristallise de cette solution en petites aiguilles groupées en mamelons, qui fondent à 74°.

Acide phénique quintibromé.

Le corps précédent soumis en vases clos à l'action du brome et à la température de 210°, se transforme au bout de quelques jours en une substance très bien cristallisée, en même temps qu'il se produit de l'acide bromhydrique. On fait cristalliser le produit à plusieurs reprises dans le sulfure de carbone bouillant, il offre alors la composition de l'acide phénique quintibromé. Ce corps se dissout très difficilment dans l'alcool: il cristallise de cette solution en longues aiguilles concentriques. Son meilleur dissolvent est le sulfure de carbone, qui l'abandonne sous forme d'aiguilles réunies en faisceau. Il fond à 225° et donne avec les bases des sels peu solubles que je n'ai pas encore étudiés.

II. — Produits de substitution iodés de l'acide phénique.

Comme la substitution du radical hydroxyle aux éléments halogènes se fait, en général, avec beaucoup plus de facilité pour l'iode que pour le brome et le chlore, il était très important d'examiner, au point de vue auquel je me suis placé, les dérivés iodés de l'acide phénique, et de trouver une méthode facile de les préparer. Ces dérivés sont très imparfaitement connus jusqu'ici et ne s'obtiennent qu'avec peine. L'acide tri-iodé a été obtenu par Lautemann comme produit accessoire dans la préparation des acides iodosalicyliques; l'acide mono-iodé a été découvert par le même chimiste dans les produits de décomposition de l'acide monoiodosalicylique. Schützenberger l'a obtenu enfin, ainsi que l'acide bi-iodé, en traitant l'acide phénique par le chlorure d'iode. Toutes ces méthodes laissent beaucoup à désirer; l'action directe de l'iode sur l'acide phénique n'offre guère de chances de succès, depuis que, dans ses travaux, remarquables sur les acides iodés, M. Kekulé a démontré que ces derniers sont ramenés à l'etat normal par l'acide iodhydrique qui doit prendre naissance dans la réaction. Je me suis donc arrêté à la méthode générale qu'il a proposée, à l'occasion de ses recherches sur les acides salicyliques iodés, et qui consiste à employer simultanément l'iode et l'acide iodique, ce dernier servant alors à détruire l'acide iodhydrique, au fur et à mesure qu'il se produit.

Les expériences que je vais décrire prouvent que cette méthode s'applique avec le même succès à la préparation des produits iodés de l'acide phénique. Quant à la formation des produits iodés par la méthode de M. Schützenberger, je crois qu'il faut l'interpréter de la même manière que M. Kekulé a expliqué la formation de l'acide iodosalicylique par le méthode da Lautemann. En effet, dans la réaction du chlorure d'iode sur l'acide phénique, on observe la formation d'une grande quantité d'iode libre; ce dernier ne peut donc s'introduire dans la substance que par le traitement que Schützenberger a employé pour la purification, c'est-à-dire par l'action de la potasse, qui donne préalablement de l'acide iodique.

Acide monoiodophénique.

Pour préparer ce corps, on met en contact, au sein d'une solution étendue de potasse, de l'acide phénique, de l'iode et de l'acide iodique dans les rapports indiqués par l'équation

$$5C_6H_6O + 2I_2 + HIO_3 = 5C_6H_5IO + 3H_2O.$$

Il est avantageux de dissoudre d'abord l'iode et l'acide iodique dans l'alcali, et d'introduire ensuite l'acide phénique. On agite vivement, et on sursature la liqueur par l'acide chlorhydrique. Il se précipite ainsi une huile fortement colorée, formée essentiellement d'acide monoiodophénique, mais contenant aussi de l'acide triiodé. On lave d'abord à l'eau; ensuite on fait bouillir avec de l'alcool très-aqueux qui dissout le dernier acide. L'huile qui reste est traitée alors par une solution très-étendue de potasse, d'où on la précipite presque incolore par l'acide chlorhydrique; c'est l'acide monoiodophénique pur.

Elle possède une odeur forte, désagréable et persistente. Elle s'unit aux alcalis, pour donner des sels insolubles dans un excès de base, et que l'acide carbonique décompose déjà.

Acide triiodophénique.

Cette combinaison est celle qu'on obtient le plus facilement, aussi se forme-t-elle même dans la préparation de l'acide monoiodé, ainsi que je viens de le mentionner. On le prépare de la même manière, sauf à modifier les proportions. L'acide chlorhydrique le précipite alors en flocons d'un gris sale, qu'on purifie par des cristallisations successives dans l'alcool faible. Il forme tantôt des aiguilles minces et feutrées, tantôt des cristaux aplatis, fort brillants, analogues à ceux de l'acide benzoïque. Il fond à 156°, et se décompose à la sublimation. Son odeur est faible, mais désagréable et persistente.

III. — Dérivés de l'acide phénique contenant le radical hydroxyle.

J'ai déjà mentionné plus haut qu'en chauffant l'acide monoiodophénique avec une solution très concentrée de potasse, Lautemann avait obtenu une substance cristalline, qu'il reconnut être

de l'acide oxyphénique. Voici comment ce chimiste s'exprime à cet égard:

" J'ai réussi à transformer l'acide monoiodophénique en pyro-
" catéchine, en le traitant par la potasse, comme je l'ai fait pour
" l'acide monoiodosalicylique. On conçoit que le produit a dû être
" peu abondant, puisque la pyrocatéchine s'altère par la potasse,
" comme l'acide pyrogallique, et qu'elle se forme ainsi dans des
" conditions de conservation peu favorables. J'ai reconnu la py-
" rocatéchine à sa forme cristalline, ainsi qu'à son action sur le
" chlorure ferrique, et sur le nitrate d'argent. „

J'ai trouvé, comme on va le voir, que cette transformation n'est pas de beaucoup aussi difficile, et qu'il se produit de l'hydroquinone en même temps, et même en quantité plus considérable. Je ne veux pas examiner pour le moment comment cette substance se produit en même temps que la pyrocatéchine; je me bornerai à mentionner que la formation simultanée de ces deux corps a déjà été fréquemment observée.

Pour effectuer la transformation, on introduit peu à peu l'acide monoiodophénique dans de la potasse fondue additionnée d'eau, de manière à présenter un point de fusion de 165.

En peu d'instants, l'iode est éliminé et remplacé par l'hydroxyle. La réaction est terminée quand une portion de matière, dissoute dans l'eau et acidulée d'acide chlorhydrique, ne laisse plus précipiter d'acide monoiodophénique. On verse la substance dans l'acide chlorhydrique étendu et on épuise par l'éther. Ce dernier abandonne par l'évaporation une masse cristalline brune, qu'on purifie partiellement par expression, et qu'on dissout ensuite dans l'eau pour la séparer par le filtre d'une huile insoluble.

La liqueur filtrée donne des cristaux blancs, formés d'un mélange de pyrocatéchine et d'hydroquinone. On sépare ces deux corps en les traitant en solution aqueuse par l'acétate de plomb; la pyrocatéchine forme une combinaison plombique insoluble qui se précipite, l'hydroquinone reste dans la liqueur. Comme le précipité est soluble dans un excès d'acétate de plomb, il ne faut ajouter ce réactif qu'avec précaution. La liqueur filtrée et le precipité, traités séparément par l'acide sulfhydrique, fournissent respectivement l'hydroquinone et la pyrocatéchine, qu'on n'a plus qu'à évaporer de leur solution.

J'ai reconnu à la pyrocatéchine ainsi préparée un point de fusion à 107°; elle se colorait en vert par le chlorure ferrique,

et réduisait les sels d'argent à froid. J'ai contrôlé en outre sa composition par l'analyse. Quant à l'hydroquinone, elle fondait à 172°; et j'ai pu constater son identité par l'analyse et par sa transformation en hydroquinone verte.

L'acide monobromophénique ne donne des réactions analogues qu'avec beaucoup de peine; il faut chauffer la potasse au delà de 225°. En opérant comme pour l'acide iodé, on obtient les mêmes produits, mais en quantité minime, et mélangés d'une masse de produits de destruction.

J'ai essayé, quoique sans succès, la même réaction par d'autres méthodes, ainsi que cela a été fait pour les corps gras. Je me bornerai à l'indication suivante: L'acide phénique monobromé ou monoiodé, traité par la potasse alcoolique, se transforme en acide rosolique; et si on chauffe l'acide monobromé avec un grand excès de potasse, on régénère l'acide normal.

IV. — Dérivés par substitution des halogènes à l'hydroxyle.

Le remplacement de l'hydroxyle par les halogènes est connu depuis Gerhardt. J'ai fait quelques expériences dans cette direction, et quoiqu'elles ne soient pas complétement terminées, je me permets néanmoins d'indiquer ici les principaux résultats obtenus.

L'acide phénique monobromé, traité par le pentabromure de phosphore, peut se comporter de deux manières différentes. Si la réaction se passe lentement, le pentabromure se comporte comme un mélange de tribromure et de brome libre; il se produit de l'acide phénique bibromé, de l'acide bromhydrique, et le tribromure de phosphore reste inaltéré. Mais si on chauffe vivement, il se produit un mélange de bromures, que je n'ai pas encore pu séparer.

L'acide phénique tribromé, traité le pentabromure de phosphore, donne naissances à un produit cristallin, offrant la composition de la benzine quadribromée. On peut le cristalliser en longues aiguilles d'une solution alcoolique, sa solubilité dans l'alcool étant faible. Ce corps paraît être differént de la benzine quadribromée préparée directement; après de nombreuses purifications, il fond à 96°, tandis que son isomère a un point de fusion considerablement plus élevé.

SYNTHÈSE DE LA RÉSORCINE [1]

par W. Körner.

Paris, 1r octobre 1866.

« M. Kekulé, en s'appuyant sur sa théorie de l'atomicité des éléments, et notamment sur la notion de la quadriatomicité du carbone, a développé, il y aura bientôt deux ans, relativement à la constitution des substances aromatiques, des idées qui exerceront sur le progrès et le développement de la Chimie organique une influence marquée. Un des mérites principaux de ces théories consiste, me paraît-il, dans la manière dont elles expliquent l'isomérie: non-seulement elles rendent un compte exact des nombreux cas d'isomèrie observés jusqu'ici, mais elles font prévoir de nouveaux isoméres en nombre presque incalculable, et elles en indiquent d'avance la voie de préparation. De plus, des termes isolés jusqu'à présent, et sans place dans aucun système, viennent se rattacher maintenant d'une manière naturelle, non-seulement entre eux, mais encore aux corps les mieux connus. On en prévoit la formation artificielle, et l'on peut espérer que, dans un avenir peu éloigné, la benzine pourra servir de point de départ à la formation de tous les corps de la série aromatique.

« Dans cet ordre d'idées, l'isomérie s'explique, comme on le sait, par la position relative qu'occupent les éléments ou les chaînes latérales remplaçant l'hydrogène de la benzine, si l'on admet l'hypothèse que les six atomes de cet élément soient de valeur identique. Aucun fait jusqu'ici ne vient à l'encontre de cette manière de voir. Il n'existe donc qu'une seule modification possible pour les dérivés de la benzine où un seul atome d'hydrogène se trouverait remplacé. Si deux atomes d'hydrogène subissent le remplacement, trois cas d'isomérie deviennént possibles; la même chose a lieu dans le cas où trois ou quatre atomes d'un même radical effectuent le remplacement. Si les radicaux son différents entre eux, le nombre d'isomères devient notablement plus considérable, ainsi qu'il est aisé de le calculer.

« Dans l'étude des cas d'isomérie dans les substances aromatiques, on peut conséquemment se poser deux problèmes

---

[1] Extr. d. *Compt. Rend.* des séances de l'Acad. des sciences, 1866.

principaux: on peut d'abord chercher à établir par l'expérience quels sont les corps de même constitution c'est-à-dire dans lesquels la substitution se fait à des places correspondantes; on peut ensuite spécifier davantage ces places *en cherchant par combien d'atomes d'hydrogène elles sont séparées entre elles*. Dans sa plus grande généralité, ce dernier problème pourrait s'appeler la détermination du *lieu chimique* de l'atome substituant.

« Si l'on admet que, dans le cas des simples métamorphoses, le nouveau corps introduit prend la place même de l'élément déplacé, il va de soi que l'expérience peut conduire à la solution du premier problème; car si, dans un produit de substitution, on remplace l'un des éléments ou des radicaux introduits par l'autre, les deux produits de substitution considérés appartiendront à la même classe, ou, pour mieux dire, les corps introduits occuperont des places identiques.

« *La solution du second problème* paraît *à première vue, inaccessible à l'expérience*. Je pense toutefois qu'on *pourrait y parvenir*, quoique bien plus difficilement, par un choix convenable d'expériences suffisamment nombreuses. Je m'occupe depuis longtemps d'une série de recherches dirigées dans ce sens, d'après un plan qui comporte une variété de méthodes aussi grande que possible; et dans le cours des mes expériences j'ai découvert quelques faits, encore isolés il es vrai, mais assez intéressants pour que je les livre à la publicité. Mes expériences ont surtout porté sur des dérivés *bisubstitués* de la benzine, lesquels, ainsi qu'il a été dit plus haut, peuvent exister sous trois modifications différentes et, par suite, se rapporter à trois classes. Jusqu'ici on ne connaît, pour la plupart, que deux de ces modifications. En voici des exemples. (1)

	(Ortho-)	(Para-)	(Méta-) 1866
$C^6H^4(NO^2).(NO^2)$	„	Binitrobenzine.	„
$C^6H^4(NO^2).(NH^2)$	Nitroaniline.	Paranitroaniline	„
$C^6H^4(NO^2).I$ . . .	Nitroiodobenzine.	Paranitroiodobenzine.	„
$C^6H^4(NH^2).I$ . . .	Iodaniline.	Paraiodaniline.	„
$C^6H^4(NH^2).(NH^2)$	Phénylènediamine.	Paraphénylènediamine.	„
$C^6H^4I.(OH)$ . . .	Orthoiodophénol.	Paraiodophénol.	Métaiodophénol.
$C^6H^4I.I$	Orthobiiodobenzine.	Parabiiodobenzine.	Métabiiodobenzine.
$C^6H^4(OH).(OH)$.	Hydroquinone.	Résorcine.	Pyrocatéchine.
	(Para-)	(Méta-)	(Ortho„) 1894

(1) Je me propose d'indiquer prochainement des méthodes qui permettent d'obtenir certains termes de la troisième série qui, jusqu'à présent, est la moins complète.

« J'ai montré précédemment qu'en préparant directement l'acide phénique monoiodé en partant du phénol, le produit obtenu donne, sous l'influence de la potasse en fusion, un mélange d'hydroquinone et de pyrocatéchine. En porsuivant ces expériences, j'ai trouvé qu'à la nitroaniline, dérivée des anilides nitrés, correspond un acide monoiodophénique qui ne donne que de l'hydroquinone. Le même acide correspond également au produit nitré de la iodobenzine et à la benzine biiodée préparée de la benzine par voie de substitution. On peut déduire de là qu'en préparant directement le phénol iodé, on obtient deux modifications isomériques a là fois, de même que l'action de l'acide nitrique donne deux acides mononitropheniques distincts. L'acide iodé, qui correspond à l'hydroquinone, est le même que celui qu'a obtenu M. Griess en partant de l'aniline monoiodée ordinaire.

" Je suis parvenu à préparer un troisième acide phénique monoiodé d'après la méthode suivante. J'ai transformé la binitrobenzine en paranitroaniline (α-nitraniline de M. A.-W. Hofmann); l'azotate de cette base fut transformé en azotate, et puis en sulfate de paradiazonitrobenzine. Ce dernier sel donne, comme on le sait par le recherches de M. Griess, sous l'influence de l'acide iodhydrique, la paraiodonitrobenzine, laquelle fut réduite, par l'étain et l'acide chlorhydrique, en paraiodaniline. L'azotate de cette base fut à son tour transformé en azotate et enfin en sulfate de paradiazoiodobenzine. Ce sel, décomposé par l'eau bouillante, donne le nouvel acide monoiodophénique, que je propose de nommer acide *paraiodophénique*. L'acide paraiodophénique ainsi préparé est solide et bien cristallisé. Sa propriété la plus remarquable est de donner, sous l'influence de la potasse fondue, une combinaison cristallisée qui n'est que l'homologue inférieur de l'orcine, et que MM. Hlasiwetz et Barth ont décrite sous le nom de *résorcine*.

" L'iodure qui correspond à cette substance, c'est-à-dire la parabiiodobenzine, est également solide et cristallisable.

" J'espère pouvoir démontrer prochainement que la phloroglucine et l'acide pyrogallique sont des dérivés trihydroxyliques de la benzine, et qu'en appliquant la même méthode au toluol on peut arriver à la synthèse de l'orcine, qui en est un dérivés bihydroxyliques, de même que la pyrocatéchine, l'hydroquinone et la resorcine sont les trois dérivés bihydroxyliques de la benzine, ainsi que cela découle des faits énoncés dans ce travail. „

FAITS POUR SERVIR À LA DETERMINATION DU LIEU CHIMIQUE DANS LA SÉRIE AROMATIQUE.

Note préliminaire (1).

Bruxelles, 1867.

Dans une précédente mémoire j'ai eu l'honneur de faire connaître à l'Académie les résultats des expériences que j'avais entreprises en vue d'étudier quelques dérivés de la benzine au point de vue de l'isomérie. A cette occasion j'ai décrit les produits de substitution résultant de l'action directe du brome sur le phénol; ainsi que les dérivés iodés obtenus par l'intermédiare de l'iode et de l'acide iodique, enfin j'ai montré comment on arrive aux dérivés hydroxyliques en faisant réagir sur les phénols iodés la potasse caustique en fusion. Depuis lors j'ai élargi le cercle de mes recherches; j'ai étudié un grand nombre de dérivés du phénol, surtout ceux qui, indépendamment du groupe nitroxyle, contiennent encore un ou plusieurs éléments halogènes. L'étude d'une série de produits de substitution aussi étendue pourrait être considerée comme un travail oiseux, ou tout au moins inutile, si elle n'avait pour but que des corps nouveaux, recherchés sans préoccupation théorique certaine. Aussi aurais-je hésité à l'entreprendre si je n'avais pas cru y voir des éléments pour la solution du problème des isoméries dans la série aromatique.

Déjà, en entreprenant mes études antérieures, j'avais l'intention de rechercher la cause des nombreux cas d'isomérie que présentent ces corps; je voulais soumettre au contrôle des faits l'idée qui avait guidé M. Kekulé, lorsqu'il formula sa théorie sur la constitution des corps aromatiques. Mes recherches en se multipliant ont insensiblement doublé leur portée et le problème, tout en devenant plus vaste, a gagné en même temps plus de précision. En effet, dans l'étude des cas d'isomérie dans les substances aromatiques, on peut se poser deux problèmes principaux: on peut d'abord chercher à établir par l'expérience quels sont les corps de même constitution, c'est à dire dans lesquels la substitution se fait à des places correspondentes; on peut ensuite spécifier davantage ces places en cherchant par combien d'atomes

(1) Pubblicato nei *Bulletins de l'Academie Royale des Sciences, des Lettres et des Beaux Arts de Belg.*, XXXIV année, 1867, 2e série, T. XXIV, p. 166-185.

d'hydrogène elles sont séparables entre elles. Dans sa plus grande généralité ce dernier problème pourrait s'appeler la *determination du lieu chimique* de l'atome substituant.

Si l'on admet que dans le cas des simples métamorphoses, le nouveau corps introduit prend la place même de l'élément déplacé, il va de soi que l'expérience peut conduire à la solution du premier problème, car, si dans un produit de substitution on remplace l'un des éléments ou des radicaux introduits par un autre, les deux produits de substitution considérés appartiendront à la même classe, ou, pour mieux dire, les corps introduits occuperont des places indentiques.

La solution du second problème paraît, à première vue, inaccessible à l'expérience; toutefois on peut y parvenir, quoique bien plus difficilement, par un choix convenable d'expériences suffisamment nombreuses. Et c'est dans ce dernier sens que j'ai dirigé mes recherches d'après un plan qui comporte une variété de méthodes aussi grande que possibile.

Je crois utile d'indiquer dès à présent, au moyen d'un exemple, comment il serait possibles d'apporter cette épreuve.

Admettons, jusqu'à preuve de contraire, que les six atomes d'hydrogène de la benzine soient de valeur identique. Il est vrai que cette hypothèse, si elle ne marche pas à l'encontre des faits, n'est pas encore définitivement établie; mais je dois dire déjà qu'elle est accessible à l'expérience.

Supposons maitenant que l'on démontre que les trois dérivés bihydroxyliques de la benzine peuvent, par l'introduction d'un troisième groupe HΘ engendrer la même benzine trihydroxylée, la phloroglucine, par exemple.

Il sera évident dès lors que dans ce produit trihydroxylé les trois restes HΘ doivent occuper les places une, deux et quatre. En effet, il n'y a que ce seul groupement des trois hydroxyles qui puisse réunir en lui les trois dérivés bihydroxylés de la benzine.

Pour tous les autres cas la démonstration est analogue; parfois il arrive qu'elle est plus ardue et alors elle nécessite la préparation d'un plus grand nombre de combinaisons nouvelles.

Quoique les faits que j'ai pu établir jusqu'à présent ne donnent pas encore de conclusions finales, ils conduisent néammoins, si je ne me trompe, à des conséquences d'une haute importance.

C'est pourquoi j'ai cru utile d'en faire dès maintenant un exposé sommaire.

I. — Dérivés iodés du phénol.

J'ai démontré précédemment qu'on obtient un mélange de pyrocatéchine et d'hydroquinone en soumettant à l'influence de la potasse fondue le monoiodophénol préparé du phénol par substitution directe. Par la suite j'ai trouvé qu'il existe trois isomères du monoiodophénol qui donnent respectivement, quand on les fond avec la potasse, l'un l'hydroquinone, l'autre la résorcine, un troisième la pyrocatéchine, et qui prennent leur place respective dans trois série parallèles de dérivés bisubstitués de la benzine. On distingue facilement ces trois séries, dans lesquelles les dérivés byhydroxyliques ont leurs termes correspondants, par les préfixes ortho-, para- et méta-.

$C_6H_4 . I . OH$	*Ortho-* *orthoiodophénol.*	*Para-* *paraiodophénol.*	*Méta-* *métaiodophénol.*
$C_6H_4SO_3H . OH$	— —	*Acide phé-* *nolparasulfurique.*	*Acide phé-* *nolmétasulfurique.*
$C_6H_4 . NO_2\ OH$	*Orthonitrophénol.* *(Isonitrophénol).*		
$C_6H_4OH . OH$	*Hydroquinone.*	*Résorcine.*	*Pyrocatéchine.*

1. *Ortoiodophénol.* — C'est à la nitroaniline (dérivée des anilides nitrés), que correspond l'acide monoiodophénique qui, sous l'influence de la potasse fondue, ne donne que de l'hydroquinone. Cet acide est identique avec celui qu'a obtenu M. Griess en partant de l'aniline monoiodée ordinaire. Le même acide correspond également au produit nitré de l'iodobenzine et à la benzine biiodée préparée de la benzine même par voie de substitution. De ce que je viens de dire, il découle que de même que par l'action de l'iode et de l'acide iodique sur le phénol on arrive à la fois à deux modifications isomère du monoiodophénol, de même en faisant réagir l'acide nitrique ou l'acide sulfurique sur le phénol, on obtient deux modifications mononitrées ou monosulfurées distinctes. Le mélange dépose par le refroidissement à 10° une masse compacte brunâtre d'orthoiodophénol que l'on sépare du peu de liquide syrupeux surnageant, en le pressant dans un linge; elle cristallise de l'alcool faible sous la forme de longues aiguilles blanches et d'un éclat brillant.

2. *Paraiodophénol.* — Cette modification du monoiodophénol a pour point de départ la benzine binitrée. Pour l'obtenir on doit passer par un grand nombre de composés intermédiaires; j'ai transformé la binitrobenzine en paranitro-aniline (α-nitraniline de M. A.-W. Hofmann); l'azotate de cette base fut transformé en azotate et puis en sulfate de paradiazonitrobenzine. Ce dernier sel donne, comme on le sait par les recherches de M. Griess, sous l'influence de l'acide iodhydrique, la paroiodonitrobenzine, laquelle fut réduite par l'étain et l'acide chlorhydrique en paraiodoaniline. L'azotate de cette base fut à son tour transformé en azotate et enfin en sulfate de paradiazoiodobenzine.

Ce sel décomposé par l'eau bouillante donne le paraiodophénol, qui est solide et bien cristallisé. Sa propriété la plus remarquable est de donner, sous l'influence de la potasse fondue, la résorcine.

3. *Métaiodophénol.* — Quant à cette modification du monoiodophénol, je n'ai pas encore réussi jusqu'à présent à l'obtenir dans un état de pureté parfaite. Elle se trouve en quantité relativement minime dans le mélange ci dessus indiqué. Par l'action de la potasse en fusion elle engendre la pyrocatéchine.

II. — **Dérivé nitrés du phénol.**

Depuis longtemps on connaît deux modifications distinctes du *mononitrophénol;* le mononitrophénol volatil et l'isonitrophénol. La méthode de préparation de ces deux composés était fort difficile et ne permettait d'en faire qu'une faible quantité; elle vient d'être heureusement modifiée par MM. Schmitt et Cook; et quelques améliorations nouvelles l'ont rendue encore plus pratique.

On ne savait jusqu'ici comment rattacher ces deux corps aux séries des dérivés bisubstitués du benzole. Je suis parvenu à lever cette incertitude pour l'isonitrophénol. C'est ainsi que je l'ai transformé en amidophénol, lequel, soumis à l'action d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, se transforme en quinone; l'isonitrophénol correspond donc à l'hydroquinone qui se trouve inscrite dans la série des orthodérivés. Je ferai observer ici qu'en choisissant les proportions convenables de mélange oxydant et d'orthoamidophénol on arrive, pour le quinone, à une nouvelle méthode de préparation qui, si elle n'est pas la plus facile, surpasse du moins toutes les autres par son rende-

ment et par les importantes conséquences qu'elle entraîne. En effet, elle nous procure le moyen de préparer des dérivés substitués du quinone, qui jusqu'à présent n'étaient pas encore connus. J'ai été conduit notamment par cette voie à la formation du bibromoquinone pur et à celle du monoiodoquinone.

Quand on s'arrête maintenant à la constitution des *binitrophénols*, la théorie fait prévoir l'existence possible de six modifications différentes. Néanmoins, en introduisant le groupe $N\Theta_2$ dans l'un ou l'autre des dérivés mononitrés du phénol, on arrive constamment au même résultat, c'est-à-dire que par l'action de l'acide nitrique sur l'orthonitrophénol ou sur le nitrophénol volatil on obtient le même phénol binitré. La constitution de ce dernier presente donc à la fois celle des deux phénols mononitrés au point de vue de la position relative des groupes hydroxyle et nitroxyle. Je me suis assuré ainsi que ce binitrophénol est identique avec celui qu'on prépare par la méthode de M. Griess en faisant boullir dans l'alcool le diazodinitrophénol retiré de l'acide picrique.

De l'ensemble des expériences précédentes on est autorisé à conclure à l'identité des différents acides picriques que l'on peut préparer au moyen de ces différents nitrophénols. Et, en effet, j'ai pu me convaincre que tous ces dérivés trinitrophéniques se confondent en un seul, qui se présente sous la forme de longues paillettes très-brillantes d'un jaune pâle de soufre, fondant à 122,5°. J'ai déterminé à cette occasion les points de fusion de plusieurs acides picriques du commerce. Je les trouvai entre 114° à 118°.

III. — Dérivés qui contiennent le groupe nitroxyle et des éléments halogènes à la fois.

Le produits de substitution du phénol qui contiennent en même temps que le groupe $N\Theta_2$, du chlore, du brome, de l'iode ou même plusieurs de ces éléments halogènes à la fois offrent un intérêt tout particulier pour l'étude de l'isomérie. Ceci tient avant tout à ce que l'on peut varier beaucoup les méthodes de préparation et que, par suite, on doit obtenir un nombre exceptionnel de modifications isomériques. On conçoit, par exemple, l'existence possible de dix isomères pour un corps renfermant un atome de chlore et le groupe $N\Theta_2$, de seize modifications

isomères d'un produit qui renferme à la fois deux atomes de chlore et un groupe nitroxyle, et ainsi de suite.

Quant aux modes de formation, voici les principales méthodes dont on se sert pour la préparation de ces différents composés.

1. Par l'action directe de l'acide nitrique on introduit le groupe $N\Theta_2$ dans les dérivés chlorés, bromés ou iodés du phénol.

2. Inversement on fait réagir le chlore, le brome ou l'iode et l'acide iodique sur les composés nitrés. Il va de soi que les deux méthodes peuvent être également employées l'une après l'autre; ainsi l'on pourra, après avoir introduit le groupe $N\Theta_2$ dans un produit chloré, bromé ou iodé, soumettre celui-ci de nouveau à l'action du chlore, du brome ou de l'iode; de même après avoir remplacé de l'hydrogène par le chlore, le brome ou dans un produit nitré, il est possible de le nitrer encore une fois.

3. Les dérivés nitrés du phénol qui contiennent plusieurs fois le groupe nitroxyle peuvent être partiellement réduits, diazotés puis iodés au moyen de l'acide iodhydrique. Si au lieu des produits de substitution du phénol, on emploie leurs éthers, on arrive de même à y faire entrer le chlore ou le brome.

Les combinaisons obtenues par cette dernière méthode sont d'une valeur toute spéciale parce qu'elles nous montrent le rapport qui existe entre le produit nitré et le composé résultant de la substitution du nitroxyle par un élément halogène.

4. Au lieu de se servir des dérivés substitués du phénol ou pourrait avoir recours à ceux d'une combinaison plus complexe, capable d'engendrer le phénol à la suite d'un dédoublement qu'on lui ferait subir. J'ai même fait quelques expériences dans cette direction, en me servant des dérivés des acides salicylique, oxybenzoïque et paraoxybenzoïque; mais je me dispenserai d'examiner pour le moment les corps ainsi obtenus.

On ne connaissait jusqu'ici qu'un nombre très-restreint de produits de substitution de ces diverses espèces. Laurent avait bromé le binitro-phénol et préparé ainsi le bromobinitrophénol: Laurent et Delbos avaient nitré le phénol bichloré brut, et obtenu ainsi le nitrobichlorophénol. Depuis M. Griess, en traitant le monochlorophénol par l'acide azotique a obtenu le binitrochlorophénol; et M. Dubois a préparé récemment le même corps en partant du monochlorophénol pur.

Les dérivés iodés et nitrés semblaient se prêter tout parti-

culièrement à mes vues: aussi mes recherches ont-elles spécialement porté sur ces corps, bien que dans certains cas elles aient dû s'étendre aux dérivés bromés. Il m'a surtout paru intéressant d'examiner, au point de vue des différences dans les propriétés physiques, les dérivés par substitution qui indépendamment du groupe $N\Theta_2$, contenaient en même temps le chlore et le brome, ou le chlore et l'iode, ou enfin le brome et l'iode. J'ai engagé M. Brunck à préparer les quatre dérivés qui devaient résulter de l'action du brome sur l'ortonitrophénol et le nitrophénol, à savoir le bromorthonitrophénol, le bibromonitrophénol, le bromonitrophenol et le bibromonitrophénol. M. Jansen a examiné, à ma sollicitation, les dérivés chlorés correspondants; et comme j'ai préparé moi-même tous ces corps pour m'en servir dans des recherches ultérieures, j'ai eu l'occasion de vérifier l'exactitude des résultats obtenus par ces deux chimistes, élèves du laboratoire de l'Université de Gand.

Je passerai en revue, dans ce qui va suivre, les principaux résultats obtenus jusqu'ici dans la direction indiquée plus haut. J'indiquerai d'abord ceux qui ne me sont pas personnels, ainsi que leurs auteurs respectifs. Comme les dérivés chlorés ne permettent pas jusqu'ici de déduction théoriques, je passerai sous silence tout ce qui s'y rapporte, en me réservant de revenir plus tard sur ce sujet.

1. — *Dérivés contenant à la fois le groupe* $N\Theta_2$ *et le brome.*

Monobromorthonitrophénol: $\Theta_6H_3 . Br\, N\Theta_2 . \Theta H$. Cet acide peut être obtenu par l'action du brome sur l'orthonitrophénol et rétiré de son sel de baryte dans un état de pureté parfaite. Il cristallise en aiguilles blanches qui fondent à 102° et se liquéfient sous l'eau à une température beaucoup plus basse; il n'est pas volatil sans décomposition, il se dissout facilement dans l'alcool et l'éther, mais plus difficilement dans l'eau lors même que celle-ci est bouillante (Brunck).

Sel de potasse: croûte cristalline d'un jaune orange, très-soluble dans l'eau.

Sel de soude: aiguilles jaunes, devenant rouges quand elles tombent en efflorescence.

Sel de baryte: $[\Theta_6H_3 . Br . N\Theta_2 . \Theta]_2\, Ba'' + 3H_2\Theta$, petites aguilles orangées dont la solution saturée à chaud dépose par le refroi-

dissement des prismes rouges qui, même sous l'eau, repassent très-facilement à la première forme cristalline.

Sel d'argent: aiguilles microscopiques jaunâtres, presque insolubles dans l'eau (Brunck).

Monobromonitrophénol: $\mathrm{C_6H_3 . Br . N\Theta_2 . \Theta H}$. De même qu'on a préparé le précédent acide avec le brome et l'orthonitrophénol, on fait celui-ci avec le nitrophénol et on le purifie en le transformant en sel de potasse. Il cristallise de l'alcool en petites paillettes (Brunck) et de l'éther en grands prismes bien définis (Körner), fond à 88°, se sublime légèrement et se volatilise avec la vapeur d'eau. Ou peut le distiller par petites parties. Presque insoluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool et mieux encore dans l'éther (Brunck). Par l'action d'un mélange refroidi de nitrate de potasse et d'acide sulfurique il se transforme au bout de quelques minutes en nitrobromonitrophénol, identique avec le binitrobromophénol (Körner).

Sel de potasse: $\mathrm{C_6H_3 . Br . N\Theta_2 . \Theta K + 2H_2\Theta}$ pyramides aciculaires, transparentes, d'un beau rouge de sang, inaltérables à l'air et assez solubles dans l'eau.

Sel de baryum: $\mathrm{[C_6H_3 . Br . N\Theta_2 . \Theta]_2 Ba''}$ petites paillettes rouges d'un éclat d'or métallique. (Brunck).

Sel d'argent: précipité rouge brunâtre qui à la longue prend sous l'eau une forme cristalline. Par l'action d'un excès d'iodure de méthyle, il se transforme en *éther méthylique* $\mathrm{C_6H_3 . Br . N\Theta_2 . \Theta CH_3}$ qui cristallise dans l'alcool sous la forme d'aiguilles incolores fusibles à 87°. (Körner).

Bibromoorthonitrophénol: $\mathrm{C_6H_2Br_2 . N\Theta_2 . \Theta H}$. M. Brunck a obtenu ces corps, par l'action d'un excès de brome sur l'orthonitrophénol, sous la forme d'une poudre blanche, insoluble dans l'eau. Il cristallise dans l'alcool en de petits prismes incolores, dans l'éther en prenant une forme prismatique présentant un grand nombre de faces (Körner). Il fond à 141° et se décompose à une température un peu plus élevée.

Sel de potasse: $\mathrm{C_6H_2 . Br_2 . N\Theta_2 . \Theta K}$. Longues aiguilles orangées, prises en gerbes; facilement solubles dans l'eau bouillante, peu solubles dans l'eau froide. Moins fréquemment on obtient un sel de potasse cristallisant avec deux molécules d'eau, sous la forme de petites écailles d'un jaune clair.

Sel de baryum: $\mathrm{[C_6H_2 . Br . N\Theta_2 . \Theta]_2 Ba'' + 10H_2\Theta}$, aiguilles aplaties, d'un jaune d'or, transparentes, qui exposées à l'air, perdent de l'eau et prennent une couleur rouge.

Sel d'argent: $C_6H_2\,Br\,.\,NO_2\,.\,OAg$, aiguilles microscopiques jaunâtres, presque insolubles dans l'eau. (Brunck).

Nitrobibromophénol: $C_6H_2\,.\,Br_2\,.\,NO_2\,.\,OH$. Cet acide se prépare avec le bibromophénol mis en contact avec un mélange refroidi de nitre et d'acide sulfurique. M. Brunck a obtenu le même corps par l'action d'un excès de brome sur le nitrophénol volatil. Il cristallise de l'alcool sous la forme de prismes opaques d'un jaune de paille, et de l'éther en prismes orangés transparents et très-bien définis. Il fond à 117,5°; il peut être sublimé et distillé sans décomposition quand on a soin d'employer une chaleur graduée; il se volatilise aussi avec la vapeur d'eau.

Sel de potasse: $C_6H_2\,.\,Br_2\,.\,NO_2\,.\,OK$. Aiguilles écarlates à reflets d'or métallique, très-peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante, et plus encore dans l'alcool.

Sel de baryte: précipité rouge orangé.

Sel d'argent: précipité rouge brun, semblable au chromate d'argent.

Nitrobromorthonitrophénol. — Brombinitrophénol: $C_6H_2\,.\,NO_2\,.\,Br\,.\,NO_2\,.\,OH$. On traite le bromorthonitrophénol par un mélange refroidi d'acide sulfurique et de nitrate de potasse. Le mélange est additionné d'une grande quantité d'eau, laquelle ne dissout que le bisulfate de potasse. Le résidu est transformé en sel de potasse, que l'on purifie par plusieurs cristallisations pour en séparer ensuite l'acide. Celui-ci se précipite sous la forme de petites aiguilles jaunâtres. Peu soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool froid. il se dissout mieux dans l'éther d'où il cristallise en de longs prismes d'un jaune de soufre. Il fond à 119° et se sublime quand on prend la précaution de la soumettre à une température modérée par petites portions à la fois; sinon il détone. Cet acide est identique à celui que M. Laurent a obtenu en dissolvant le binitrophénol dans du brome légèrement chauffé.

Sel de potasse: $C_6H_2NO_2\,.\,Br\,.\,NO_2OK + H_2O$. Longues aiguilles jaunes aplaties et d'un éclat soyeux, assez peu solubles dans l'eau froide.

Nitrobromnitrophénol. — Binitrobromphénol: $C_6H_2NO_2\,.\,NO_2\,.\,Br\,.\,OH$. S'obtient par l'action d'un mélange refroidi de nitre et d'acide sulfurique sur le bromonitrophénol ou sur le nitrophénol. Pour le purifier on transforme le produit de cette réaction, après l'avoir lavé avec de l'eau, en sel de potasse, on fait cristalliser à plusieurs reprises de l'eau, le sel à l'aide du noir animal et

on le décompose par l'acide chlorhydrique. L'acide est très-peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante dont il cristallise par refroidissement en aiguilles jaunes pâles; il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther d'où il se dépose sous la forme de longs prismes orangés; il fond à 78° et se sublime sans se décomposer. Au contact de l'air il se colore promptement en rouge.

Sel de potasse: $\text{Ɵ}_6H_2N\text{Θ}_2 . N\text{Θ}_2 . Br . \text{Θ}K$. Petites aiguilles rouges d'un reflet métallique vert, très-peu solubles dans l'eau froide et dans l'alcool, plus solubles dans l'eau chaude.

2. — *Dérivés contenant à la fois le groupe* $N\text{Θ}_2$ *et l'iode.*

En traitant le nitrophénol ou l'orthonitrophénol en solution alcaline par un mélange d'iode et d'acide iodique on parvient à préparer, selon les proportions que l'on emploie, des dérivés mono- ou biiodés de ces acides.

Iodorthonitrophénol: $\text{Ɵ}_6H_3IN\text{Θ}_2\text{Θ}H$. On l'obtient en soumettant l'orthonitrophénol en solution alcaline à l'action de l'iode et de l'acide iodique pris dans les proportions indiquées par l'équation suivante:

$$5\text{Ɵ}_6H_4 . N\text{Θ}_2 . \text{Θ}H . + 2I_2 + . HI\text{Θ}_3 = 5\text{Ɵ}_6H_3I . N\text{Θ}_2 . \text{Θ}H + 3H_2\text{Θ}.$$

Par l'influence de l'acide chlorhydrique il est précipité sous la forme d'une masse fondue jaunâtre.

Il est à observer que par une première affusion d'acide chlorhydrique il se dépose à la fois de l'iode et de l'acide iodé, tandis qu'il reste dans la solution une partie d'acide non iodé. Pour arriver à introduire l'iode dans toute la quantité d'acide, on sursature le mélange par une base alcaline et l'on précipite de nouveau par l'acide chlorhydrique. Ce traitement est à répéter jusqu'à ce que tout l'iode soit entré en combinaison, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'il ne se dépose plus d'iode en même temps que l'acide iodé.

On purifie l'iodoorthonitrophénol en le faisant bouillir dans une grande quantité d'eau d'où il cristallise par le refroidissement sous la forme de longues aiguilles jaunâtres. Il fond à 93°, se liquéfie sous l'eau à une température beaucoup inférieure et ne se volatilise pas sans se décomposer.

Sel de potasse: Fort soluble dans l'eau d'où il se dépose sous forme de petites aiguilles jaunes groupées en masses sphéroïdales;

un peu moins soluble dans l'alcool d'où il cristallise avec trois molécules d'eau en petits prismes transparents d'un jaune citron.

Sel de soude: $C_6H_3 . I . NO_2 . ONa + 2 \frac{1}{2} H_2O$. Petites écailles elliptiques d'un jaune d'or.

Sel de baryte: Aiguilles rouge jaunâtre assez solubles dans l'eau.

Sel d'argent: Précipité jaune de citron presque insoluble dans l'eau froide et même dans l'eau bouillante d'où il se dépose sous forme de petites aiguilles jaunâtres.

En traitant le diazonitrophénol par l'acide iodhydrique, on obtient un acide identique au précédent et qui ne saurait être purifié que par des cristallisations répétées dans le sulfure de carbone bouillant. Il fond à 94° et donne un sel de baryte cristallisant en aiguilles pyramidales rouges orangées. Son éther méthylique est solide, incolore et bien cristallisable.

Iodonitrophénol: $C_6H_3 . I . NO_2 . OH$. On le prépare avec le nitrophénol volatil de la même manière que l'acide précédent est préparé avec l'orthonitrophénol. Il est d'un jaune d'or, facilement cristallisable et forme des sels rouges qu'il ne m'a pas encore été possible d'étudier.

Biiodorthonitrophénol: $C_6H_2 . I_2 . NO_2 . OH$. Pour l'obtenir on soumet une solution alcaline d'orthonitrophénol à l'action d'un mélange d'iode et d'acide iodique pris dans les proportions qu'indique l'équation suivante:

$$5C_6H_4 . NO_2 . OH + 4I_2 + 2HIO_3 = 5C_6H_2 . I_2 . NO_2 . OH + 6H_2O.$$

Il est précipité de la solution de ses sels par l'acide chlorhydrique sous forme d'une poudre blanche et cristallise de l'éther en de grands prismes incolores qui deviennent d'un jaune pâle de soufre quand on les expose à l'air. Il fond à 156,5° et se décompose à une temperature un peu supérieure à son point de fusion.

Sel de potasse: $C_6H_2 . I_2 . NO_2 . OK$. Longues aiguilles groupées en gerbes, d'un jaune d'or, qui, vues sous un certain angle, présentent une irisation violette.

Sel de soude: Lamelles allongées d'un jaune orange, efflorescentes.

Sel d'argent: Précipité jaunâtre, presque insoluble dans l'eau.

Biiodonitrophénol: $C_6H_2 . I_2 . NO_2 . OH$. On utilise pour la préparation de cet acide la méthode précédente, sauf que l'on rem-

place ici l'orthonitrophénol par le nitrophénol volatil. Il se précipite par l'acide chlorhydrique sous forme d'une poudre cristalline jaune foncé, peu soluble dans l'eau, mais qui se dissout facilement dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Il cristallise d'un mélange d'alcool et d'éther sous forme de fines aiguilles jaune foncé, et de l'éther en grands prismes d'un éclat vitreux. Il fond à 98°.

Sel de potasse: $C_6H_2 . I_2 . NO_2 . OK$. Larges aiguilles d'un rouge brun, très-solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude.

Sel de soude: $C_6H_2 . I_2 . NO_2 . ONa + H_2O$, cristallise de l'alcool en beaux prismes d'un brun foncé et d'un éclat d'or métallique. Sa poudre est rouge de sang.

Sel d'argent: Précipité d'un brun très-foncé, insoluble dans l'eau.

Iodobromorthonitrophénol: $C_6H_2 . I . Br . NO_2 . OH$. Il se forme dans une solution alcaline de bromorthonitrophénol additionné d'iode et d'acide iodique. C'est une poudre blanche qui cristallise de l'éther en beaux cristaux incolores, insolubles dans l'eau, peu solubles l'alcool, mais assez solubles dans l'éther.

Sel de potasse: $C_6H_2 . I . Br . NO_2 . OK$. Faisceaux d'aiguilles jaunes, fort semblables à celles du bibromorthonitrophenate de potasse.

Iodobromonitrophénol: $C_6H_2 . I . Br . NO_2 . OH$. On l'obtient par la méthode qui a servi à la préparation du précédent acide. Il cristallise de l'éther sous forme de grands prismes orangés, fond à 104,2° et se volatilise facilement avec la vapeur d'eau. Tous ses sels sont peu solubles dans l'eau; sauf ceux à base alcaline, ils tiennent par leurs propriétés le milieu entre les sels du biiodonitrophénol et ceux du bibromonitrophénol.

Sel de potasse: $C_6H_2 . I . Br . NO_2 . OK$. Aiguilles brunes aplaties d'un vif éclat métallique.

Sel de soude: $C_6H_2 . I . Br . NO_2 . ONa + H_2O$. Prismes d'un brun foncé.

Les sels de *baryte*, de plomb et d'argent se présentent sous forme de précipités d'un brun foncé.

Iodobinitrophénol: $C_6H_2 . I . NO_2 . NO_2$. Le binitrophénol se transforme en iodobinitrophénol quand on soumet sa solution alcaline à l'influence de l'iode et de l'acide iodique. L'iodobinitrophénol est d'un jaune pâle; il n'est guère soluble dans l'eau et se dissout

mieux dans l'alcool ou dans l'éther. Il fond sous l'eau bouillante et se volatilise en quantité appréciable avec la vapeur d'eau. Il cristallise de l'alcool en prismes jaunes de soufre d'un éclat vitreux.

Sel de potasse: $C_6H_2 . I . NO_2 . NO_2 . OK + 2H_2O$, cristallise de l'eau sous forme de petites paillettes ou de longues aiguilles jaunes, contenant deux molécules d'eau.

Sel de baryte: Paillettes jaunes peu solubles dans l'eau.

En faisant réagir l'acide iodhydrique sur le diazodinitrophénol, on obtient un acide de même composition que le précédent, dont il affecte presque toutes les propriétés; il est même fort probable qu'il lui est identique. Les sels des deux acides ont plus d'un point de ressemblance; seulement, le sel de potasse du dernier n'a pu être obtenu qu'à l'état anhydre, sous forme d'aiguilles d'un rouge orange.

Les faits que je viens d'exposer conduissent dès à présent à des conclusions importantes pour la solution du second problème énoncé plus haut. J'en exposerait quelques-unes pour le moment; mais je crois qu'il serait prématuré de m'y étendre longuement, avant d'avoir augmenté encore considérablement le nombre des faits qui doivent me servir de base. Il suffit, en effet, d'une seule observation erronée pour entraîner de profondes modifications dans les idées théoriques que l'on se serait faites avant d'avoir reconnu l'erreur. Comme la plupart des démonstrations sont basées sur la constatation de l'identité ou de la différence de plusieurs substances de même composition, mais obtenues par des réactions diverses, on conçoit que ces déterminations doivent être faites avec la dernière rigueur et qu'il ne suffit pas de l'étude de quelques sels, par exemple, pour fonder un jugement. On sait, en effet, qu'une seule et même substances affecte parfois des caractères tout à fait distincts pour peu que l'on fasse varier les conditions dans lesquelles elle se produit, tandis que des corps manifestement dissemblables offrent parfois des ressemblances telles, qu'il est impossible de les distinguer d'abord. On ne peut écarter ces causes d'incertitude qu'en faisant une étude minutieuse des métamorphoses de la substance à examiner, en accumulant les faits par la préparation d'un grand nombre de produits des substitution nouveaux, et enfin en mettant à profit l'examen des propriétés physiques du corps en expérience, et surtout la forme cristalline et les propriétés optiques.

J'ai établi l'identité entre les corps suivants:

1° Le binitrophénol, préparé à l'aide du nitrophénol volatil, est identique avec celui que l'on obtient à l'aide de l'orthonitrophénol;

2° En nitrant le phénol on obtient toujours le même acide picrique;

3° Le binitromonobromophénol, obtenu en nitrant le monobromophénol, est identique avec le corps qu'on obtient en faisant le produit de substitution bromé du nitrophénol volatil, et en traitant ce produit par l'acide azotique;

4° Le bromobinitrophénol, obtenu en bromurant le binitrophénol, est identique avec le nitrobromorthonitrophénol préparé en nitrant le bromorthonitrophénol;

5° En nitrant le bibromophénol on obtient un nitrobibromophénol identique avec le produit résultant de l'action du brome sur le nitrophénol volatil;

5° L'iodorthonitrophénol, obtenu en iodant l'orthonitrophénol, est identique à la substance de même composition préparée en réduisant partiellement le binitrophénol, transformant ensuite en produit diazoté et en décomposant ce dernier par l'acide iodhydrique.

De ces diverses identités on peut tirer notamment les conclusions suivantes:

a. Les deux places occupées par le groupe $N\Theta_2$ dans le binitrophénol sont respectivement celles qu'il occupe dans l'orthonitrophénol volatil.

b. Dans la réduction partielle du binitrophénol, c'est le groupe $N\Theta_2$ correspondant au nitrophénol volatil, qui se change en NH_2.

c. Enfin, il paraît déjà que dans le nitrophénol volatil, le groupe $N\Theta_2$ et l'hydroxyle n'occupent pas des positions diamétralement opposées ou séparées entre elles par les places de deux atomes d'hydrogène. En d'autres termes, le groupe $N\Theta_2$ s'y trouve par rapport à l'hydroxyle dans une position telle qu'il doit y en avoir une autre exactement correspondante.

Que ces conclusions soient l'expression exacte de la vérité, ou qu'elles doivent subir encore quelques modifications pour s'en rapprocher, il n'en est pas moins vrai que les résultats consignés dans ce travail établissent, si je ne me trompe, que la détermination du lieu chimique est accessible à l'expérience.

Dans une seconde partie de cette notice préliminaire, j'aurai l'honneur de soummettre à l'Académie l'étude d'un grand nombre de transformations des substances qui font l'objet du présent travail; je décrirai également un nombre considérable de produits de substitution contenants, indépendamment du chlore, du brome, de l'iode ou du nitroxyle, le groupe NH_2; enfin, je présenterai l'histoire des dérivés éthérés qui se rattachent aux corps précédents, je veux dire les anisols substitués. Je me réserve d'ailleurs de publier par la suite la description détaillée de tous ces corps, avec les analyses à l'appui, ainsi que l'exposé de leurs caractères optiques et cristallographiques.

SYNTHÈSE DE L'ACIDE ANISIQUE, DE L'ACIDE MÉTHYL-OXYBENZOÏQUE, D'UN CRÉSOL NOUVEAU ET SUR L'ACIDE PARAIODOBENZOÏQUE (1)

par le docteur **W. Koerner.**

Bruxelles, 1867.

I. — Synthèse de l'acide anisique.

Dans ces derniers temps, l'acide anisique a été envisagé, non sans raison, comme de l'acide méthyl-paraoxybenzoïque, c'est-à-dire comme un acide paraoxybenzoïque dans lequel l'hydrogène provenant du groupe hydroxylique du phénol est remplacé par le méthyle:

$$C_6 H_4 \begin{cases} O\,CH_3 \\ CO_2\,H. \end{cases}$$

Cette idée est basée sur les faits suivants:

1° Sur la stabilité de l'acide anisique en présence de la potasse;

2° Sur la facilité avec laquelle il se dédouble en iodure de méthyle et en acide paraoxybenzoïque sous l'influence de l'acide iodhydrique: ce qui fut observé par M. Saytzeff;

3° Sur la synthèse réalisée par M. Ladenburg, qui a préparé l'acide anisique en chauffant le paraoxybenzoate bipotassique avec de l'iodure de méthyle et en saponifiant par la potasse l'éther anisique ainsi obtenu.

Ce fut cette manière nouvelle de se représenter la constitution de l'acide anisique qui me suggéra la pensée qu'on pourrait l'obtenir par l'oxydation de l'éther crésolméthylique, lequel est pour l'acide anisique ce que le nitrotoluol est pour l'acide paranitrobenzoïque:

$$C_6 H_4 \begin{cases} O\,CH_3 \\ CH_3 \end{cases}$$
Éther crésolméthylique.

$$C_6 H_4 \begin{cases} NO_2 \\ CH_3 \end{cases}$$
Nitrotoluol.

$$C_6 H_4 \begin{cases} O\,CH_3 \\ CO_2\,H \end{cases}$$
Acide anisique.

$$C_6 H_4 \begin{cases} NO_2 \\ CO_2\,H \end{cases}$$
Acide paranitrobenzoïque.

---

(1) Pubblicato nei *Bulletins de l'Academie royale de Belgique*, 2me serie t. XXIX, n. 8, 1867.

Selon toute probabilité, l'éther crésolméthylique devait donner, par oxydation, de l'acide anisique, de même que le nitrotoluol, dans une circonstance analogue, avait donné de l'acide paranitrobenzoïque: l'expérience a pleinement confirmé ces prévisions.

Pour obtenir le crésol que nécessitait cette expérience, j'ai eu recours à l'action de l'eau sur du sulfate de diazotoluol préparé avec de la toluidine parfaitement pure. A cette occasion, j'ai pu constater le fait mentionné dans le *Roscoes Elements of Chemistry,* que le crésol préparé par cette voie se prend en cristaux nettement définis et avec des dimensions surprenantes. Il est parfaitement blanc, entre en fusion à 35°,5 et bout, sans se décomposer, à une temperature de 200°; sa solution aqueuse est colorée en bleu d'azur très intense par le clorure ferrique.

L'éther crésolmétylique se prépare en dissolvant le crésol à chaud dans un léger excès de potasse, préalablement pulvérisée. On introduit le crésolate de potasse avec un excès d'iodure de méthyle, additionné d'une petite quantité d'alcool méthylique, dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux. L'intensité de la réaction, qui ne tarde pas à se produire, est ménagée au commencement en plongeant le ballon dans l'eau froide; elle est activée vers la fin par une chaleur modérée. Avant de soumettre à la distillation le produit obtenu, on le traite itérativement par de l'eau et par une solution aqueuse de potasse caustique.

L'éther méthylcrésolique est un liquide incolore, moins dense que l'eau, très-mobile, d'une odeur aromatique qui ressemble à celle de l'anisol; il entre en ébullition à 174° et distille sans se décomposer. Pour le transformer en acide anisique, on le chauffe modérément avec un mélange de bichromate potassique et d'acide sulfurique dilué dans un ballon de très grande capacité, muni d'un réfrigérant à reflux. Quand la réaction est terminée, on ajoute de l'eau et on recueille l'acide sur un filtre pour le recristalliser dans une grande quantité d'eau. L'acide anisique, preparé par cette méthode, cristallise en de longues aiguilles incolores, très peu solubles dans l'eau froide, mais qui se dissolvent facilement dans l'eau bouillante: il fond à 175° et se sublime en aiguilles blanches, douées de toutes les propriétés qui distinguent l'acide anisique ordinaire.

II. — Synthèse de l'acide méthyloxybenzoïque.

La belle synthèse que M. Kekulé a indiquée pour la préparation de l'acide benzoïque et de ses homologues n'a été employée jusqu'ici que pour les hydrocarbures de la série du benzole. L'idée devait se présenter de l'appliquer aux dérivés bromés des phénols. Ainsi l'on devait obtenir les oxyacides aromatiques. L'expérience, comme on pouvait s'y attendre, a démontré que le sodium remplace l'hydrogène appartenant à l'hydroxyle, et que l'on ne réussit pas ainsi à échanger le brome contre le reste CO_2H de l'acide formique. Si, au lieu des phénols bromés, on emploie leurs éthers, qui, par maintes de leurs propriétés, ressemblent aux hydrocarbures, la transformation se fait aisément, et l'on arrive aux dérivés des oxyacides, dans lesquelles l'hydrogène de l'hydroxyle est remplacé par un radical alcoolique. J'ai obtenu de cette manière, en me servant de l'éther méthylique du phénol monobromé ordinaire, l'acide méthyloxybenzoïque. Cet acides cristallise en longues aiguilles incolores; il fond à 95° et se sublime sans altération. Très peu soluble dans l'eau froide, il se dissout facilement dans l'eau bouillante. Il est identique avec l'acide que MM. Graebe et Schultzen ont préparé par la saponification de l'éther biméthylique de l'acide oxybenzoïque.

De même qu'il existe trois monoiodophénols, on peut faire trois dérivés monobromés du phénol; par suite, en employant la synthèse que je viens de décrire, on trouve le moyen de transformer à volonté le phénol dans une des trois modifications de l'acide anisique, correspondant à l'acide paraoxybenzoïque, à l'acide oxybenzoïque ou à l'acide salicylique. De là, on peut indiquer pour les trois acides la place qu'ils doivent respectivement occuper dans les séries des dérivés bisubstitués de la benzine. Dès maintenant, il est prouvé que l'acide oxybenzoïque se range dans la catégorie des orthocomposés.

Synthèse du crésol correspondant à l'acide oxybenzoïque.

Eu égard à mes précédentes expériences, je devais croire que les éthers des phénols bromés se comporteraient vis-à-vis du sodium, employé conjointement avec les iodures des radicaux alcooliques, et en présence de l'éther, comme les dérivés bromés

des hydrocarbures eux-mêmes. L'expérience a confirmé mes prévisions.

Lorsqu'on met l'éther méthylique du monobromophénol en contact avec de l'iodure de méthyle, un excès de sodium et de l'éther anhydre, et que l'on refroidit le mélange, on voit se produire une réaction lente, à la suite de laquelle on obtient de l'iodure et du bromure de sodium, au-dessus desquels surnage un liquide contenant, en même temps que de l'anisol et une petite quantité d'éther méthylbromophénylique non altéré, un corps nouveau qui bout vers 175° et qui repand une odeur caractéristique ressemblant à celles des pommes blettes. Cette substance est l'éther méthylique d'un crésol jusqu'alors inconnu. Sous l'influence du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique dilué, celle-ci se transforme en acide méthyloxybenzoïque. Par l'action de l'acide iodhydrique, elle engendrera le crésol lui-même. En appliquant cette synthèse aux trois modifications du phénol monobromé, on doit arriver à trois crésols différents, qui sont entre eux dans les mêmes rapports que l'hydroquinone, la pyrocatéchine et la résorcine.

Sur le toluol monoiodé et l'acide paraiodobenzoïque.

Il me paraissait désirable de préparer l'iodotoluol, moins pour lui-même que parce qu'il pouvait me servir comme point de départ pour la formation de diverses combinaisons d'un intérêt plus grand. A cet effet, j'ai eu recours à la décomposition du sulfate de diazotoluol par l'acide iodhydrique. Le produit de cette réaction, lavé par une solution aqueuse de potasse et par l'eau, donne, à la distillation, de l'iodotoluol pur, qui cristallise en de belles paillettes lustrées, ressemblant tout à fait à la naphtaline et dont l'odeur rappelle celle de la menthe. Il fond à 35°, bout sans altérer à 211°,5 et se sublime déjà à une température ordinaire sous la forme de paillettes très luisantes.

Jusqu'ici je n'ai pas réussi à le nitrer; toujours une partie de l'iode devient libre. La formation d'un pareil produit nitré eût présenté un grand intérêt, parce qu'il aurait permis, selon toute prévision, de préparer une toluidine nouvelle par la réduction du groupe NO^2 et la substitution inverse de l'iode.

Un mélange de bichromate de potasse et de l'acide sulfurique dilué attaque vivement l'iodotoluol, et le transforme dans une

nouvelle modification iodée de l'acide benzoïque, que je propose de nommer *acide paraiodobenzoïque.* Pour préparer celui-ci facilement, on chauffe un mélange de

15	p. °/₀	de toluol monoiodé.
36	„	de bichromate de potasse.
800	„	d'acide sulfurique.
900	„	d'eau.

dans un ballon surmonté d'un appareil à reflux. Quand la réaction est achevée, on sépare, par la distillation, le toluol iodé non altéré, on étend le résidu avec de l'eau et l'on recueille l'acide sur un filtre. Cet acide, après avoir été lavé par l'eau, est dissous dans une solution de carbonate de soude, et séparé de l'oxyde de chrome qui se dépose. On laisse cristalliser la liqueur et l'on décompose, au moyen de l'acide nitrique, le sel que l'on a purifié par des cristallisations répétées. Pour obtenir l'acide dans son plus grand état de pureté, on le fait cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool. On le retire de là sous forme d'écailles nacrées presque insoluble dans l'eau bouillante, mais qui se dissolvent en plus grande proportion dans l'alcool bouillant. Cet acide ne fond pas même à une température de 250°; mais il commence à se sublimer à 230°, en donnant des paillettes blanches très brillantes.

Le sel de soude cristallise en de longues aiguilles transparentes. Sous l'influence de la potasse en fusion, il perd son iode, et forme un acide cristallin qui, d'après sa forme et ses propriétés, ne peut être que de l'acide paraoxybenzoïque.

À MONSIEUR LE PRÉSIDENT

DU CONSEIL DE PERFECTIONNEMENT DE L'INSTITUT TECNIQUE DE PALERME (1)

Palermo, aprile 1869.

Dans le Compte rendu de le Séance du 5 avril se trouve un extrait, contenant la part expérimentale d'une note que j'avais communiquée à l'Institut de France. Jugeant convenable de faire connaître aussi les vues théoriques, qui m'ont guidées dans ce travail, je prends la liberté de vous présenter cette note telle qu'elle a été envoyée à l'Académie française.

SYNTHÈSE D'UNE BASE ISOMÈRE À LA TOLUIDINE

par M. W. KOERNER.

Si l'on admet la belle hypothèse de M. Kekulé, relativement à la constitution de la benzine, on prévoit l'existence de six modifications isomériques pour un composé $C_7 H_9 Az$, dérivant du toluène, sans parler toutefois de celles qui appartiennent à la série de la pyridine et qui présentent une structure différente (2).

---

(1) Estratto dal giornale *Scienze Naturali ed Economiche*. Vol. V, 1869. Pubblicato in Palermo il 15 aprile 1869.

(2) L'isomérie qui existe entre l'aniline et la picoline est complètement inexpliquée jusqu'ici. Qu'il me soit permis de représenter ici au moyen d'une formule une idée que je m'avais faite sur la constitution de la pyridine et qui ne me parait pas sans intérêt. Voici cette formule:

```
              H
              |
    H        C        H
     \     /   \\    /
       C          C
       ||         |
       C          C
     /   \      //  \
    H      Az        H
```

Non seulement cette manière de voir rend compte de la transformation de la naphtaline en pyridine, observée par M. Perkin et de la préparation de cette base par déshydratation du nitrate d'amyle réalisée par MM. Chapmann et Smith, mais elle explique aussi pourquoi cette série commence par un terme à cinq atomes de carbone.

On a en effet:

I. III. V.

II. IV. VI.

Parmi ces six formules il y en a cinq (II à VI), qui représentent autant de modifications de dérivés bisubstitués de la benzine, pendant que la première exprime un corp, qui résulte de la substitution d'un seul atome d'hydrogène de la benzine.

La formule N. I, est celle de la benzylamine, base préparée par M. Cannizzaro par l'action de l'ammoniaque sur le chlorure de benzyle, et obtenue par M. Mendius en faisant agir l'hydrogène naissant sur le benzonitrile. La formule N. II représente avec beaucoup de probabilité la structure de la toluidine connue jusqu'ici et préparée pour la première fois par MM. A. W. Hofmann et Muspratt, pendant que les formules III, IV, V et VI expriment quatre autres isomères d'une constitution analogue. La formule III parait à première vue identique avec la formule IV et de même la formule V avec VI; je crois cependant que les corps, qui en son représentés pourraient se comporter différemment sous l'influence d'un même réactif. Il ne serait pas improbable, que par l'action de l'acide iodhydrique sec (iodhydrate de phosphamine)

on n'obtenait des produits différents ainsi qu'il est indiqué par les formules suivantes:

III.

CH_3HH — $Az\,H_2$

V.

CH_3HH — $Az\,H_2$

IV.

CH_3HH — $H_2\,Az$

VI.

$CH_3\,HH$ — $H_2\,Az$

Depuis deux années déjà, à l'occasion des expériences entreprises en vue d'étudier un grand nombre de dérivés de la benzine au point de vues de l'isomérie, je me suis livré à des tentatives pour préparer ces toluidines nouvelles et dans une mémoire que j'ai présentée à l'Académie royale de Belgique en juillet 1867 et qui a été imprimée dans son bulletin (t. XXIV, pag. 157) j'ai décrit un toluéne monojodé préparé dans cette intention. Voici ce que j'ai dit à cet égard:

“ Il me paraissait désiderable de préparer le iodotoluène, moins pour lui même que parce qu'il pouvait me servir comme point de départ pour la préparation de diverses combinaisons d'un intérêt plus grand. À cet effet j'ai eu recours à la décomposition du sulfate de diazotoluol par l'acide iodhydrique. Le produit de cette réaction lavé par une solution aqueuse de potasse et par l'eau, donne à la distillation de l'iodotoluol pur qui cristallise en de belles paillettes lustrées ressemblant tout-à-fait à la naphtaline et dont l'odeur rappelle celle de la menthe. Il fond à 35°, bout sans altérer à 211°,5 et se sublime déja à la température

ordinaire sous la forme de paillettes très luisantes. Jusqu'ici je n'ai pas réussi à le nitrer, toujours une partie de l'iode devint libre. *La formation d'un pareil produit eut présenté un grand intérêt, parce qu'il aurait permis, selon toute prévision, de préparer* UNE TOLUIDINE NOUVELLE *par la reduction du groupe Az O_2 et la substitution inverse de l'iode.* „

Ce que je n'ai pu faire dans ce temp avec le toluène iodé j'ai réalisé à présent en employant pour point de départ le toluène monobromé. En effet si l'on introduit peu à peu du toluène monobromé cristallisé (ayant pour point de fusion 25°,4) dans de l'acide nitrique monohydraté et bien refroidi, il se dissout promptement, et au bout de quelques minutes il se précipite une masse huileuse, sans qu'il se dégage des vapeurs nitreuses en quantité considérable. Le produit de cette réaction, lavé par l'eau et le carbonate de soude, fournit par la distillation dans un courant de vapeurs d'eau, le bromotoluène mononitré, qu'on n'a qu'à soumettre à une distillation fractionnée dans le vide pour l'obtenir à l'état de pureté parfaite. Il est d'un beau jaune de soufre, possède une légère odeur d'amandes amères et bout à 126 degrès centigrades sous la pression de 4^{mm},5, ou à 130 degrès sous la pression de 6 millimètres. Mis en contact avec l'étain et l'acide chlorhydrique, il se réduit avec une réaction très violente, en formant le chlorhydrate d'une base bromée. La solution aqueuse séparée de l'étain, dépose par l'évaporation des paillettes blanches très brillantes, très peu solubles dans l'eau froide. En traitant la base de ce sel par l'amalgame de sodium on élimine le brome et on obtient la toluidine nouvelle. Jusqu'ici je ne l'ai obtenue qu'à l'état liquide. Elle est incolore, à peine plus pesante que l'eau, bout vers 198 degrès et donne avec les acides des sels bien cristallisés, parmis lesquelles le nitrate est remarquable par sa beauté. La base et les sels, que j'ai obtenus se déstinguent facilement de la toluidine ordinaire, mais, bien qu'ils offrent beaucoup de ressemblance avec les dérivés correspondants de l'alcaloïde découvert par M. Rosenstiehl dans la toluidine liquide de M. Coupier, je n'ose pas me prononcer à cet égard, avant d'avoir pu me procurer cette dernière en quantité suffisante pour des expériences comparatives.

Ce travail a été fait au laboratoire de l'Université de Palerme.

FATTI PER SERVIRE ALLA DETERMINAZIONE DEL LUOGO CHIMICO NELLE SOSTANZE AROMATICHE

di **W. Koerner.** [1]

Rapporto del prof. Cannizzaro
detto nella seduta del 13 giugno 1869.

Credo mio debito rammentare alcune cose che possano farvi meglio giudicare dell'importanza della memoria del signor Koerner che ho l'onore di presentarvi, e così giustificare la proposta che vi fo di inserirla nel nostro giornale.

Il Kekulé sin dal 1857 pubblicando la sua teoria [2] sui composti di carbonio, la quale spiegava e prevedeva così bene le trasformazioni dei corpi appartenenti alle così dette serie grasse, aveva annunziato il convincimento che questa medesima teoria si sarebbe potuta anche applicare alle così dette serie aromatiche.

Questa applicazione pare sia stata da lui maturata e meditata per molti anni di seguito, durante i quali si venivano accumulando nuovi fatti sulle trasformazioni delle sostanze aromatiche.

Dopo che fu pubblicata nel 1864 l'importante scoperta di Fittig e Tollens della trasformazione della benzina in toluene [3], il Kekulé nel gennaio 1865 pubblicò le sue importanti idee [4] sulle sostanze aromatiche. Annunziò egli il primo in un modo chiaro ed esplicito che i corpi di questa serie dovessero il loro speciale comportamento e quel tanto di comune che hanno nella loro fisonomia all'essere tutti derivati dalla benzina ed emise sulla costituzione di quest'ultima una ingegnosa e feconda ipotesi, la quale non solo spiegò i fatti sino allora noti, ma ne previde un grandissimo numero, che si vennero poi scoprendo sia da lui stesso, sia da altri. Molti chimici fornirono successivamente materiale per la discussione di questa ipotesi e certamente più

---

(1) Estratto dal *Giornale di Scienze Naturali ed Economiche.* Vol. V, 1869. (La numerazione che trovasi segnata dentro parentesi sotto le pagine corrisponde a quella del *Giornale di Scienze Naturali ed Economiche*).

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie,* vol. 106, pag. 156.

(3) Ibidem, vol. 131, pag. 303.

(4) *Bulletin de la Société Chimique de Paris,* 1865, T. 98.

di altri quelli della scuola di Gottinga i quali rivolsero le numerose loro braccia a coltivare questo campo sperimentale.

Ma furon pochi che sulle prime compresero bene la novella ipotesi del Kekulé e ne videro chiaramente tutte le conseguenze. Tra questi pochi debbono primi annoverarsi il Baeyer, antico allievo del Kekulé, ed il Koerner assistente del Kekulé nel tempo che sviluppava la sua teoria e collaboratore in una parte del suo classico libro di chimica organica.

Il Koerner confermava con esperienze uno dei più importanti corollari della teoria di Kekulé, cioè che sostituendo due atomi d'idrogeno della benzina con due eguali corpi o residui si possono ottenere tre isomeri (1).

Di fatto egli faceva prima la sintesi dell'idrochinone e della pirocatechina e poi quella della resorcina, dimostrando che tutti i tre derivano dalla sostituzione di due atomi d'idrogeno con due ossidrili e che sono isomeri.

Il Koerner non solo confermava la teoria di Kekulé, ma faceva un passo importante nello sviluppo di essa, annunziando e provando come sarebbe stato possibile risolvere per mezzo dell'esperienza i due seguenti problemi:

1° Scoprire tra i derivati della benzina quelli nei quali i gruppi sostituenti sono in posti corrispondenti e così classificare i corpi aromatici in serie di costituzione simile;

2° di determinare la posizione relativa degli atomi d'idrogeno sostituiti; cioè per quanti atomi d'idrogeno son separati l'uno dall'altro. Chiamò quest'ultimo problema la *determinazione dei luoghi chimici degli atomi o residui sostituenti.*

Nella memoria sulla sintesi della resorcina (2) pubblicata in ottobre 1866, egli esprimeva con grande fermezza il convincimento che la soluzione dell'uno e l'altro problema erano cose accessibili all'esperienza ed annunziava che le sue indagini sperimentali da qualche tempo eran dirette a questa mèta. In una memoria pubblicata nel 1867 (3) dava un esempio come nel caso dei prodotti bi-ossidrilici si avrebbe potuto con accurate esperienze scoprire la posizione relativa dei due ossidrili in ciascuno dei

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharm.*, vol. 137, pag. 215. — *Zeitschrift für Chemie.* Neue Reihe, vol. 2, pag. 662 e 731.

(2) *Comptes rendus*, vol. 63, pag. 564. Seduta del 1° ottobre 1866.

(3) *Bulletin de l'Académie Royale de Belgique*, XXIV, 166.

tre isomeri, il che avrebbe fornito la chiave della costituzione di tutti i derivati bisostituiti della benzina, potendosi scoprire a qual dei tre derivati biossidrilici ciascun degli altri corrispondesse. Nessuno innanzi al Koerner aveva indicato la via o anche la possibilità di risolvere rigorosamente il problema del luogo chimico. Egli è vero che il Kekulé (1) nel febbraio del 1866 pubblicando la sua teoria sulla costituzione dei corpi aromatici, aveva attribuita una posizione ai quattro atomi di bromo in ciascuna delle due *benzine tetrabromurate* allora conosciute; egli è vero altresì che il Beyer (2) nell'ottobre del 1866 aveva accennato alla probabilità che il *mesitilene* fosse *benzina trimetilata* e che i tre metili fossero disposti *simmetricamente*, cioè equidistanti. Ma nel fissare questi posti sì il Kekulé che il Baeyer si fondarono sopra congetture più o meno probabili, non mai su dirette prove sperimentali. Di fatto il Kekulé si fondava sopra la persuasione che un atomo di bromo, entrando in una molecola, dovesse saturare una certa sfera intorno a sè, in modo che un secondo atomo di bromo, se entrasse nella stessa molecola, dovrebbe andare al posto il più lontano possibile. Il Baeyer (3) più tardi annunziava la sua opinione, non più solidamente fondata, che dovesse avvenire il contrario. Ma nè l'uno nè l'altro tennero conto di un fatto che già dimostrava lo stesso corpo sostituente potere entrare direttamente a posti diversi e fare perciò contemporaneamente non un sol corpo, ma un miscuglio di due derivati isomeri.

Anche nel 1867 il Kekulé (4) continuava tuttavia a riguardare le probabilità dedotte dal modo di formazione di un corpo quali prove sufficienti per determinare le posizioni relative dei varii gruppi sostituenti. Così almeno pare leggendo la memoria nella quale sviluppò l'ipotesi di Baeyer sulla costituzione del mesitilene senza neppur dichiarare che la conclusione per divenir certa bisognava ancor fosse confermata da prove sperimentali dirette.

Il Koerner si pose indefessamente ad *accumulare i materiali per la soluzione definitiva del problema che egli si era posto* e che secondo l'espressione del Kekulé (5) È UNO DEI PIÙ VASTI CHE

(1) *Annalen der Chem. und Pharm.* 137, pag. 174.
(2) Ibidem 140, pag. 306 (9 ottobre 1866).
(3) *Annalen der Chemie und Pharm.* Suppl. 7, pag. 84.
(4) *Zeitschrift für Chemie*, 1867, pag. 216.
(5) Rapporto sopra due memorie del signor Koerner, *Accadémie Royale de Belgique*, vol, XXIV., pag. 111.

LA CHIMICA ABBIA POSATO SIN ORA. Egli preparò un gran numero di nuovi derivati della benzina e del fenol, brevemente descritti in due memorie (1) e che formarono quella magnifica collezione premiata all'Esposizione di Parigi con medaglia d'argento, ecc.

Egli ha continuato i suoi lavori nel laboratorio di Chimica di questa Università sin dallo scorso anno, scovrendo molti fatti per loro stessi importanti, ma che non volle mai pubblicare, non giudicandoli sufficienti per dare la definitiva ed intera soluzione del problema. Come era da aspettarsi, il Koerner non fu lasciato solo nella via che si pose a battere. Huebner (2) di Gottinga pubblicava già alcuni corpi che erano stati scoperti precedentemente dal Koerner, e studiati con assai maggiore diligenza; altri chimici (3) pubblicavano alcune reazioni da lui scoperte in occasione delle sue numerose ricerche. Dall'altro lato la scuola di Baeyer dirigeva anche i suoi studi a trovare metodi di risolvere il problema la prima volta posto dal Koerner. In questo stato di cose sarebbe stata imprudenza per quest'ultimo ritardare la pubblicazione dei risultati sinora ottenuti e delle idee già maturate, aspettando uno stato di perfezione che richiederà molti anni per essere raggiunto.

Perciò ho io spinto il signor Koerner ad affrettare la pubblicazione degli otto capitoli della sua memoria che oggi presento a questo Corpo Accademico, tanto più che essa contiene, per alcune parti della questione da lui studiata, una soluzione definitiva. Ho anche io consigliato al signor Koerner di incominciare la sua memoria con una esposizione della teoria di Kekulé punto di partenza dei suoi lavori; poichè conosco che questa importante teoria non ancora abbastanza conosciuta non è stata mai bene esposta in un libro italiano.

Per queste cose brevemente esposte credo che la pubblicazione della Memoria del Koerner riescirà non solo utile al progresso della scienza, ma altresì giovevole al progresso dello insegnamento chimico in Italia.

---

(1) Faits pour servir à la determination du lieu chimique dans la série aromatique. *Bulletin de l'Académie Royale de Belgique*, vol. XXIV, pag. 166. Sur la synthèse de l'acide anisique, de l'acide methyloxybenzoïque d'un crésol nouveau et sur l'acide parajodobenzoïque, *Bullet. de l'Académie de Belgique*, XXIV, 152.

(2) *Zeitschrift für Chemie*, 1869, pag. 22, 93, 138.

(3) Oppenheim e Vogt, Synthese des Resorcins. *Zeitschr. für Chemie*, 1868, pag. 722.

Dopo questo rapporto il Consiglio delibera la pubblicazione della Memoria che segue:

*
* *

Il rapido progredire delle nostre conoscenze sperimentali intorno i così detti corpi aromatici, specialmente dovuto alla preferenza con cui i chimici si sono di queste sostanze occupati negli ultimi anni, ha permesso di formulare sopra la loro costituzione una ipotesi generale, la quale non solo spiega in modo soddisfacente e nello stesso tempo semplice ed elegante il loro comportamento speciale, ma oggi esercita già anche una decisa influenza sul progresso della intera chimica organica.

Il dogma dell'impossibilità di riconoscere la costituzione atomistica dei corpi, che or non è molto, veniva con tanto fervore sostenuto da valentissimi chimici, comincia ad essere abbandonato e dimenticato; *e si può predire non lontano il giorno in cui una sufficiente raccolta di fatti ci permetterà di determinare l'*INTERNA ARCHITETTURA *delle molecole.* Una serie di esperienze dirette *verso siffatto scopo* forma l'oggetto di questa memoria. Comincerò ad abbozzar l'ipotesi di Kekulé colle modificazioni che il progresso sperimentale degli ultimi anni mi pare richiedere; dimostrerò in seguito come l'insieme dei fatti già ora stabiliti ci permetta di formolare sulla costituzione della sostanza generatrice di tutti i corpi aromatici, la benzina, un'idea che certamente non si allontanerà molto dalla verità. Descriverò finalmente una nuova serie di esperienze fatte nel laboratorio dell'Università di Palermo allo scopo di accumulare materiale di fatto per la soluzione dello stesso problema riguardo ai derivati della benzina.

I. — Teoria di Kekulé sopra la costituzione delle sostanze aromatiche.

Il nome di *composti aromatici* si è dato da molto tempo ad un vasto gruppo di sostanze organiche, connesse fra loro per molti legami di parentela e che principalmente per la loro relativa ricchezza di carbonio e certe altre proprietà differiscono dai così detti *corpi grassi,* opponendosi in certo qual modo ad essi. Questo nome, come si vede, non esprime nessuna nozione chimica e devesi solo all'odore, presentato da alcuni membri della famiglia o dai materiali naturali che servono alla loro preparazione.

Era serbato al genio di A. Kekulé di porre in piena luce la costituzione di questi composti, di spiegare i numerosissimi casi conosciuti di isomeria, di predirne altri in numero quasi incalcolabile, e non soltanto di connettere fra loro nel modo più naturale i termini più eterogenei, che si trovavano isolati e fuori di ogni sistema, ma ben anche di stabilire strette relazioni fra essi ed i corpi meglio conosciuti.

Questo illustre chimico tenendo conto dei fatti seguenti:

1° tutte le sostanze aromatiche anche le più semplici sono sempre relativamente più ricche di carbonio delle sostanze grasse corrispondenti;

2° nel gruppo aromatico esistono delle sostanze omologhe;

3° i corpi più semplici appartenenti al gruppo aromatico contengono almeno sei atomi di carbonio: e sotto l'influenza di energici reattivi si derivano sempre, anche dalle sostanze relativamente complicate, dei prodotti che non contengono se non 6 atomi di carbonio;

dedusse che in tutte le sostanze aromatiche esiste un nucleo comune formato di sei atomi di carbonio fra di loro in unione più intima che nol siano nei corpi grassi. A questo nucleo che sarebbe il gruppo $C_6|_6$ della benzina C_6H_6 possono aggregarsi altri atomi di carbonio precisamente nello stesso modo e colle stesse leggi con cui ciò avviene nel caso dei corpi grassi.

In questo modo tutte le sostanze aromatiche vengono riferite ad una sostanza madre, cioè alla benzina, la quale promette di divenire così in un tempo non troppo lontano il punto di partenza per la preparazione artificiale di esse tutte.

Per questo riguardo le sostanze aromatiche si possono definire come *derivati della benzina, formati da essa per la sostituzione di uno o parecchi atomi d'idrogeno per mezzo di altri elementi o gruppi composti (radicali o residui).*

Determinando quindi la struttura atomica di questo nucleo comune, si viene ad avere la chiave della costituzione chimica speciale dei corpi aromatici. L'applicazione logica delle due tesi, cioè:

“ 1° che il carbonio è un elemento tetravalente;

“ 2° che i suoi atomi, come quelli di tutti gli altri elementi, “ si uniscono l'uno all'altro in catena, saturandosi reciprocamente “ in parte o in tutto „;

tesi stabilite da Kekulé nel 1857 e che hanno permesso di render conto in un modo tanto soddisfacente e naturale della costituzione dei così detti corpi grassi, condusse alla soluzione del problema.

Mentre che nel gruppo dei così detti corpi grassi la connessione degli atomi del carbonio risulta dalla saturazione di una valenza dell'un atomo contro una valenza dell'atomo vicino, nella benzina invece si produce il congiungimento dei 6 atomi di carbonio secondo una legge speciale di simmetria, e precisamente in modo che ognuno dei 6 atomi di carbonio saturi *due* valenze contro *due* di un secondo atomo vicino e si connetta per una terza valenza con un terzo atomo.

In questa maniera ogni atomo di carbonio conserva una valenza libera, e ognuno dei due atomi estremi ne presenta due fino a che la catena non si chiuda; ma nel caso della chiusura, una valenza dall'un estremo, saturando una dell'altro, ad ognuno di essi non resta libera se non una valenza sola.

Questi diversi modi di congiungimento si potrebbero rappresentare così:

$$-C=C-C=C-C=C-$$

Gruppo ottovalente (catena aperta).

$$\overbrace{(-C=C-C=C-C=C-)}$$

```
          |
         C
       /   \\
    \ C     C /
      ||    |
      C     C
    /  \   /  \
         C
         |
```

Gruppo esavalente (catena chiusa).

Da questa catena chiusa derivano ora i composti detti aromatici, per la saturazione delle 6 valenze libere mediante altri elementi. Il gruppo $C_6|_6$ può essere saturato per mezzo di 6 atomi monovalenti; ogni valenza del nucleo può anche saturarsi con una valenza di 1 atomo polivalente, il che però cagiona sempre l'entrata di altri atomi e produce la formazione di una catena

laterale; perocchè dalla disposizione delle valenze libere del nucleo consegue, secondo la teoria, che due di esse non possano venire saturate per le due valenze d'un solo atomo bivalente, o tre per le tre valenze d'un atomo trivalente, ecc.

Ciò premesso veniamo ad esporre la costituzione dei derivati.

1° *Elementi monovalenti.* — Saturando il gruppo $C_6|_6$ per mezzo dell'idrogeno si ottiene la benzina; per la saturazione parziale o completa delle 6 valenze mediante del cloro, del bromo, dell'iodio e del fluore risultano i suoi prodotti di sostituzione. L'azione risultante di più atomi di carbonio che circondano da vari lati l'elemento sostituente l'idrogeno della benzina, spiega la grandissima stabilità di questi ultimi corpi.

2° *Elementi bivalenti.* — Se alcune o tutte le valenze libere del nucleo vengono saturate per mezzo dell'ossigeno, ogni atomo di quest'ultimo, essendo bivalente, deve portare seco il materiale necessario per soddisfare alla sua seconda valenza, e deve a tale effetto trascinare seco almeno un atomo monovalente, per es., d'idrogeno:

```
     H     H                         H     H
      \   /                           \   /
       C==C                            C==C
      /    \                          /    \
H—C          C—O—H          H—O—C          C—O—H
      \\    //                        \\    //
       C——C                            C——C
      /    \                          /    \
     H      H                        H      H

                 H     H
                  \   /
                   C==C
                  /    \
          HO—C          C—OH
                  \\    //
                   C——C
                  /    \
                HO      OH
```

Così risultano i fenoli mono-, bi-,... es-atomici secondo il numero degli ossidrili (OH) che si contengono nel nucleo.

Questi prodotti di sostituzione divengono così simili agli alcooli terziarii, e si comprende come sotto l'influenza di un ossidante

non possano trasformarsi in aldeidi, in acidi od in acetoni, essendo indispensabile per tale trasformazione la presenza d'idrogeno unito al medesimo atomo di carbonio, che contiene l'ossidrile

In questi fenoli l'idrogeno, appartenente al nucleo della benzina, può, come nella benzina stessa, essere sostituito da Cl, Br, I, ecc., ottenendosi in questo modo i prodotti di sostituzione dei fenoli, ecc.

Cloro-bromo-iodo-fenol.

Tri bromo-resorcina.

L'ossigeno colle sue due valenze può saturare una valenza di un primo nucleo ed una d'un secondo, divenendo così il legame fra due residui della benzina

Etere del fenolo.

Similmente all'ossigeno, può lo zolfo con una valenza entrare nel nucleo saturando l'altra per l'idrogeno, onde risultano i tiofenoli (nel linguaggio della teoria tipica i solfidrati della benzina)

Tiofenolo o Benzolsolfidrato.

Benzolbisolfidrato.

che hanno coi fenoli il medesimo rapporto, che esiste fra i mercaptani e gli alcool. È inutile di accennare che possono esistere

dei derivati misti, contenenti l'idrogeno della benzina in parte sostituito dall'ossidrile, in parte del gruppo SH

Si comprende di leggieri come anche lo zolfo possa colle sue due valenze legare fra di loro dei nuclei $C_6|_6$ saturando una valenza di ognuno.

Ma lo zolfo può saturare una sua valenza con una del nucleo saturando l'altra non per l'idrogeno, ma per un gruppo che equivale un atomo d'idrogeno, come sarebbero:

$$— O — H; \quad — O — OH; \quad — O — O — OH,$$

formando così tre serie di prodotti

sconosciuto.

Acido benzolsolforoso.

Acido benzolsolforico.

Acido benzolbisolforico.

delle quali la prima non è finora conosciuta. L'acido $C_6H_5 . SO_2H$ si vuol chiamare acido benzolsolforoso, mentre che i corpi contenenti il residuo SO_3H si conoscono sotto il nome di acidi benzolsolforici, e precisamente benzolmonosolforico o benzolsolforico se contengono una volta questo radicale, e bensolbisolforico se lo contengono due volte.

In fine il gruppo bivalente — S — O — O — O — rispetto a due nuclei $C_6|_6$ funziona, come si dichiarò dell'ossigeno e poscia dello zolfo, cioè satura una valenza di un gruppo ed una dell'altro, e li lega così insieme.

Solfobenzide.

3° *Elementi trivalenti.* — Ad ogni atomo d'azoto che entra nel nucleo, restano due valenze disponibili, che in vari modi possono essere saturate. Saturandole coll'idrogeno,

Amidobenzol (Anilina).

Biamidobenzol (Fenilendiammina).

si ottengono le varie basi aromatiche, l'acidità delle quali si misura dal numero di residui d'ammoniaca che contengono.

Se all'incontro le due valenze disponibili dell'azoto vengono soddisfatte per mezzo dell'ossigeno, formansi due altre serie di

prodotti, secondo che la saturazione delle due valenze si effettua per le due valenze d'un solo atomo d'ossigeno (derivati nitrosi)

```
      H       H
       \     /
        C———C
       //     \\
  H—C           C—Az=O
       \       /
        C———C
       /     \
      H       H
```

od ha luogo per quelle appartenenti a due atomi d'ossigeno

```
      H       H
       \     /
        C———C
       //     \\          O
  H—C           C—Az<     |
       \       /          O
        C===C
       /     \
      H       H
```

i quali necessariamente in questo caso devono legarsi per la seconda valenza fra di loro (prodotti nitrici).

L'azoto che si trova con una valenza nel nucleo, può finalmente aver saturato una o tutte due le rimanenti sue affinità con dell'altro azoto, dando luogo così alla formazione di due serie di prodotti (sostanze diazotate, e azo-composti), che non hanno sin oggi i loro corrispondenti nella serie dei così detti corpi grassi.

Le sostanze *diazotate* risultano dalla saturazione delle due valenze libere dell'azoto, contenuto nel nucleo, per mezzo di due d'un altro atomo d'azoto, il quale ha la sua terza valenza saturata con un qualsiasi residuo monovalente R'.

```
      H       H
       \     /
        C===C
       /     \
  H—C           C—Az=Az—R
       \\     //
        C———C
       /     \
      H       H
```

il quale secondo che forma il residuo d'un acido o d'un alcaloide, produce o i sali dei composti diazotati

```
   H     H                         H     H
    \   /                           \   /
    C==C                            C==C
   /    \                          /    \
H—C      C—Az=Az—SO4H           H—C      C—Az=Az - Cl
   \\   //                         \\   //
    C—C                             C—C
   /   \                           /   \
  H     H                         H     H
```

Solfato di diazobenzina. Cloruro di diazobenzina.

o le sostanze diazoamidate

```
   H     H                    H     H
    \   /                      \   /
    C==C            H          C==C
   /    \           |         /    \
H—C      C—Az=Az--Az—C      C—H
   \\   //                    \\   //
    C—C                        C—C
   /   \                      /   \
  H     H                    H     H
```

Diazo-amido-benzina.

Gli *azocomposti* invece derivano sempre da due nuclei, uniti fra di loro per mezzo di due atomi d'azoto, che saturano le loro rimanenti quattro valenze reciprocamente:

```
   H     H              H     H
    \   /                \   /
    C==C                 C==C
   /    \               /    \
H—C      C—Az=Az—C      C—H
   \\   //              \\   //
    C—C                  C—C
   /   \                /   \
  H     H              H     H
```

Azobenzide.

I due atomi d'azoto che servono di legame tra i due nuclei, essendo capaci di unirsi fra di loro con una sola valenza di ognuno, e di presentare così due valenze libere, possono aver saturate queste sia da due atomi monovalenti

```
    H       H                H       H
     \     /                  \     /
      C===C      H   H         C===C
     /     \     |   |        /     \
H---C       C---Az--Az---C           C---H
     \\     //                \\    //
      C---C                    C---C
     /     \                  /     \
    H       H                H       H
```

Idr-azobenzide.

```
    H       H                H       H
     \     /                  \     /
      C===C      Br  Br        C===C
     /     \     |   |        /     \
H---C       C---Az--Az---C           C---H
     \\     //                \\    //
      C---C                    C---C
     /     \                  /     \
    H       H                H       H
```

Bibromo-azobenzide.

sia da un atomo d'ossigeno:

```
    H       H                H       H
     \     /                  \     /
      C===C                    C===C
     /     \                  /     \
H---C       C---Az--Az---C           C---H
     \\     //    \  /        \\    //
      C---C        O           C---C
     /     \                  /     \
    H       H                H       H
```

Az-ossi-benzide.

4° *Elementi tetravalenti.* — Il carbonio conserva per ogni suo atomo, che entra nel nucleo, tre valenze intatte. Saturando queste con l'idrogeno, si producono degli idrocarburi:

```
                              H
                              |
        H                  H--C--H                  C≡H3
        |                     |                      |
 H      C      H       H      C      H      H3≡C     C      C≡H3
  \   /  \\   /         \   /  \\   /           \  /  \\  /
    C      C              C      C                C      C
    ||     |              ||     |                ||     |
    C      C              C      C                C      C
  /   \  //  \          /   \  //  \            /   \  //  \
 H      C      H       H      C      H      H3≡C     C      C≡H3
        |                     |                      |
     H--C--H               H--C--H                  C≡H3
        |                     |
        H                     H
```

omologhi alla benzina, e che possono riguardarsi come formati da essa per la sostituzione di uno o più atomi d'idrogeno con un egual numero di metili: — CH_3.

$C_6 H_6$
$C_6 H_5 . CH_3$
$C_6 H_4 . (CH_3)_2$
$C_6 H_3 \ (CH_3)_3$
$C_6 H_2 \ (CH_3)_4$
$C_6 H \ . (CH_3)_5$
$C_6 \quad (CH_3)_6$

Queste catene laterali — CH_3 possono subire le stesse trasformazioni, di cui sono suscettibili quando fanno parte della molecola di un corpo grasso.

Si comprende così la loro trasformazione in cloruro alcoolico,

$$\begin{array}{c} | \\ H-C-Cl \\ | \\ H \end{array}$$

in un alcool

$$\begin{array}{c} | \\ H-C-OH \\ | \\ H \end{array}$$

in un aldeide

$$H-\overset{|}{C}=O$$

od in un acido

$$HO-\overset{|}{C}=O$$

in un'ammoniaca composta, ecc.

$$\begin{array}{c} | \\ H-C-Az=H_2 \\ | \\ H \end{array}$$

e si vede come i corpi così ottenuti sono isomeri con quelli contenenti il gruppo metilico intatto, e presentante la sostituzione nel nucleo.

Così sono isomeri il cloruro benzilico col toluene clorurato

Cloruro benzilico. Monoclorotoluene.

l'alcool benzilico col cresol,

Alcool benzilico. Cresol.

la benzilammina coll'amidotoluol,

Benzilammina. Amidotoluene.

e si prevedono le differenze che queste sostanze presentano nel loro comportamento.

Si comprende da sè che un idrocarburo contenente due o più volte il gruppo metile come catena laterale, può per tal causa subire due o più volte queste modificazioni del medesimo gruppo. Così l'idrocarburo $C_6 H_4 (CH_3)_2$ potrà essere trasformato, p. es., in un alcoòl bivalente (glicol),

```
           H       H
            \     /
             C———C
      H     //     \\     H
      |    //       \\    |
  HO—C—C             C—C—OH
      |    \         /    |
      H     C=====C       H
           /       \
          H         H
```

come nel corpo intermedio fra questo glicol e l'aldeide corrispondente, ecc.,

```
          H       H
           \     /
            C———C
  O—┐      //     \\     H
  |  |    //       \\    |
  └——C—C             C—C—OH
     |    \         /    |
     H     C=====C       H
          /       \
         H         H
```

e infine nell'acido bibasico

```
           H       H
            \     /
             C———C
  O—┐       //     \\      ┌—O
  |  |     //       \\     |  |
  └——C—C             C—C——┘
     |     \         /    |
   H—O      C=====C       O—H
           /       \
          H         H
```

Acido tereftalico.

Dalla benzina esa-metilata alla sua volta dovrà ottenersi un alcool esavalente

```
  H₂=C\             / C=H₂
  HO—    C———C         —OH
        //     \\
  H₂=C—C         C—C=H₂
  HO—   \       /    —OH
         C=====C
  H₂=C /         \ C=H₂
  HO—                —OH
```

che per l'ossidazione dovrebbe essere trasformato nell'acido esabasico

```
  O=C\          /C=O
  HO—  \C———C/   —OH
        //     \\
O=C-C             C-C=O
HO—     \        /    —OH
          C===C
  O=C /          \C=O
  HO—              —OH
```

che si trova in natura sotto forma di sale di allumina ed ha ricevuto il nome di acido mellitico.

Inoltre è evidente che mediante la sostituzione del loro idrogeno con nuovi gruppi metili, o con altri radicali alcoolici, possono quelle catene venire prolungate, e dar luogo così alla formazione di altre serie di omologhi della benzina; i rappresentanti delle quali sono naturalmente isomeri coi derivati metilici or ora descritti, p. e.:

```
     H     H                                  H     H
      \   /                                    \   /
      C———C                                    C———C
     //     \\                                //     \\
H--C          C-H       isomero con      H-C          C-H
     \       /                                \       /
      C===C                                    C===C
     /     \                                  /     \
    H       C=H2                           H3C       CH3
            |
            C≡H3
```

Etilbenzina. Dimetilbenzina.

Della stessa maniera sono isomeri

$C_6H_5 . (CH_2 — CH_2 — CH_3)$ Propilbenzina

$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ (CH_2 — CH_3) \end{array} \right.$ Etilmetilbenzina

$C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \end{array} \right.$ Trimetilbenzina

ai quali tre composti si deve aggiungere inoltre la pseudo-propilbenzina

$$C_6H_5\left(CH{<}^{CH_3}_{CH_3}\right)$$

Possono dunque esistere varie specie d'idrocarburi omologhi alla benzina, le une dovute all'aumento del numero di catene laterali, e le altre provenienti dal prolungamento di esse, che può dal suo canto aver luogo in diverse maniere.

In riguardo alle trasformazioni, delle quali sono suscettibili queste catene prolungate, vale tutto ciò ch'è stato sopra detto all'occasione dei gruppi metilici; e si comprenderanno senz'altro gli esempi seguenti di derivati dell'idrocarburo $C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - CH_3$

$C_6H_5 . CH_2 - CH_2 - CH_2 Cl$	Monocloropropilbenzina
$C_6H_5 . CH_2 - CH_2 - CH_2 . OH$	Alcoole fenilpropilico
$C_6H_5 . CH_2 - CH_2 - CH . O$	Aldeide fenilpropilica
$C_6H_5 . CH_2 - CH_2 - COOH$	Acido fenilpropionico
$C_6H_5 . CH Br - CH Br - COOH$	" fenilbibromopropionico
$C_6H_5 . CH = CH - COOH$	" fenilacrilico (cinnamico)
$C_6H_5 . CH = CH - COH$	Aldeide fenilacrilica
$C_6H_5 . CH = CH - CH_2 OH$	Alcool fenilacrilico (stirone)
$C_6H_5 . CH_2 - CHOH - COOH$	Acido fenillattico
$C_6H_5 . CH Br - CHOH - COOH$	" fenilbromolattico
$C_6H_5 . CH = COH - COOH$	" fenilossiacrilico
$C_6H_5 . CH_2 - CHI - COOH$	" feniliodopropionico
$C_6H_5 . C \equiv C - COOH$	" fenilpropiolico
$C_6H_5 . CH_2 - CH_3$	Etilbenzina
$C_6H_5 . CH = CH_2$	Vinilbenzina (stirol)
$C_6H_5 . C \equiv CH$	Acetilenbenzina.

Ogni corpo aromatico può dunque essere considerato in due maniere diverse, come benzina contenente uno o diversi radicali in sostituzione del suo idrogeno, ovvero come un corpo grasso, o anche come un corpo inorganico unito con un residuo della benzina.

Ciò spiega come ogni sostanza si comporta nelle sue catene laterali, come farebbero queste se non fossero unite alla benzina, mentre che presenta nel nucleo il comportamento speciale della benzina.

Finalmente merita essere accennato come uno o più atomi d'idrogeno della benzina possono essere sostituiti dal residuo della benzina stessa, o da residui analoghi:

Difenile. Naftalina. Antracene (?)

5° *Isomerie nei composti aromatici.* — Sin dal principio di questo capitolo fu considerato, quale uno de' meriti principali della ipotesi esposta, la maniera colla quale essa rende conto dei numerosi casi di isomeria, osservati per queste sostanze, e delle loro cause, provate o probabili; ora possiamo confermare e meglio dimostrare ciò che allora asserimmo.

L'isomeria delle sostanze aromatiche deriva secondo l'ipotesi da due cause diverse: in primo luogo essa può dipendere dal fatto che i composti isomeri contengano catene laterali di composizione diversa; in secondo luogo essa può provenire da ciò che le catene laterali contenute nei composti isomeri siano di composizione identica, ma trovinsi in posizioni relative diverse.

Vari esempi di composti isomeri della prima categoria furono già dati all'occasione degli omologhi della benzina; dalle formole seguenti si vedono le cause dell'isomeria per alcuni altri casi simili:

$$C_8 H_8 O_2$$

$C_6 H_5 . CH_2 . COOH$ — Acido α-toluico.

$C_6 H_5 . COO\,CH_3$ — Etere metilbenzoico.

$C_6 H_4 \left\{ \begin{matrix} CH_3 \\ COOH \end{matrix} \right.$ — Acido β-toluico (di Noad).

$C_6 H_4 \left\{ \begin{matrix} OCH_3 \\ COH \end{matrix} \right.$ — Aldeide anisica.

$C_7 H_8 O$

$C_6 H_5 . CH_2 OH$ — Alcool benzilico.

$C_6 H_5 . O\, CH_3$ — Anisol.

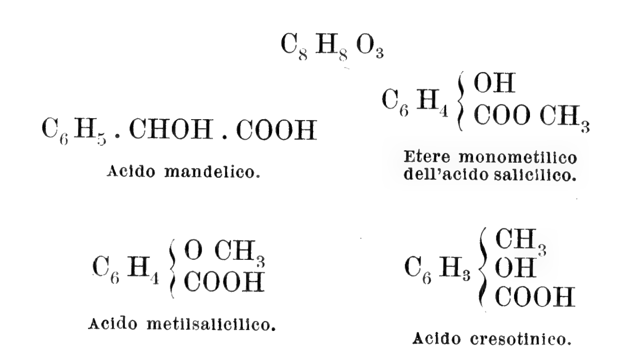
$C_6 H_4 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ CH_3 \end{array} \right.$ — Cresol.

$C_7 H_9 Az$

$C_6 H_5 . CH_2 . Az\, H_2$ — Benzilammina.

$C_6 H_4 \left\{ \begin{array}{l} Az\, H_2 . \\ CH_3 \end{array} \right.$ — Toluidina.

$C_6 H_5 . Az\, H . CH_3$ — Metilanilina.



$C_8 H_8 O_3$

$C_6 H_5 . CHOH . COOH$ — Acido mandelico.

$C_6 H_4 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ COO\, CH_3 \end{array} \right.$ — Etere monometilico dell'acido salicilico.

$C_6 H_4 \left\{ \begin{array}{l} O\, CH_3 \\ COOH \end{array} \right.$ — Acido metilsalicilico.

$C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ OH \\ COOH \end{array} \right.$ — Acido cresotinico.

$C_7 H_7 Az\, O_2$

$C_6 H_4 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ CO\, Az\, H_2 \end{array} \right.$ — Salicilamide.

$C_6 H_4 \left\{ \begin{array}{l} Az\, H_2 \\ COOH \end{array} \right.$ — Acido amidobenzoico, ecc.

$C_6 H_5 . Az\, H . CO_2 H$ — Acido carbanilico.

$C_6 H_4 \left\{ \begin{array}{l} Az\, O_2 \\ CH_3 \end{array} \right.$ — Nitrotoluene.

$C_9 H_{11} Az\, O_3$

$C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ COOH \\ Az\, H . CH_2 CH_3 \end{array} \right.$

$C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} O\, C_2 H_5 \\ COOH \\ Az\, H_2 \end{array} \right.$

$C_6 H_3 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ COO\, C_2 H_5 \\ Az\, H_2 \end{array} \right.$

$$C_6H_3\left\{\begin{array}{l}C_2H_4 . AzH_2\\ COOH\\ OH\end{array}\right. \qquad C_6H_3\left\{\begin{array}{l}CH\left\{\begin{array}{l}COOH\\ CH_3\end{array}\right.\\ AzH_2\\ OH\end{array}\right. \qquad C_6H_2\left\{\begin{array}{l}C_2H_5\\ COOH\\ AzH_2\\ OH\end{array}\right.$$

$$C_6H_3\left\{\begin{array}{l}CH_2\,COOH\\ OCH_3\\ AzH_2\end{array}\right. \qquad C_6H_3\left\{\begin{array}{l}CH_2\,CH_2\,COOH\\ OH\\ AzH_2\end{array}\right. \qquad C_6H_2\left\{\begin{array}{l}CH_2\,OH\\ CH_2\,OH\\ COH\\ AzH_2\end{array}\right.$$

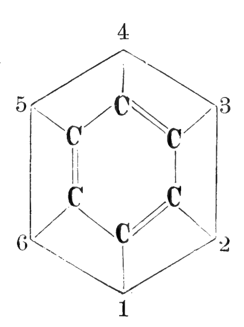
ecc.

Un interesse di gran lunga maggiore di questa prima categoria di corpi isomeri, presenta la già accennata seconda, nella quale la causa dell'isomeria proviene dalla *differente posizione* relativa delle catene laterali di composizioni identiche.

Per comprendere meglio questa specie d'isomeria bisogna *rispondere dapprima alla questione se le 6 valenze libere del nucleo* $C_6|_6$ *siano di valore identico,* o se probabilmente in conseguenza di una posizione diversa relativamente a' sei atomi di carbonio, esse presentino delle differenze nel loro valore. Se l'idea del Kekulé intorno alla costituzione atomica del nucleo $C_6|_6$ fosse una verità dimostrata e non un'ipotesi, l'uguaglianza dei sei posti occupati nella benzina dei sei atomi d'idrogeno non avrebbe bisogno d'altra prova, perchè ognuno di essi atomi si trova in condizione assolutamente identica con quelle degli altri cinque riguardo sì ai vari atomi del carbonio, che all'insieme del nucleo. In questo caso un residuo introdotto al posto di uno qualsiasi de' 6 atomi d'idrogeno darebbe sempre il medesimo prodotto monosostituito, e la causa dell'isomeria dei corpi polisostituiti resterebbe soltanto a cercarsi in differenze esistenti nelle posizioni relative dei gruppi sostituenti. Nel secondo caso, all'incontro, le valenze libere del nucleo essendo differenti fra loro, l'isomeria potrebbe anche provenire dalla differente posizione assoluta occupata dal residuo introdotto.

Non essendo conosciuti fatti opposti alla prima maniera di vedere, il Kekulé preferì la prima ipotesi come più semplice, e siccome nel capitolo seguente verrà esposta la prova sperimentale dell'esattezza di essa, ce ne serviremo sin d'ora come base di tutte le considerazioni che seguono. Così le sei valenze libere del nucleo,

in proiezione almeno, possono essere rappresentate dai vertici d'un esagono regolare



e si comprende senz'altro come nel caso che si sostituiscano mano mano 6 atomi d'idrogeno della benzina con il medesimo elemento o con la medesima catena laterale divengono possibili i seguenti casi d'isomeria.

Nella tavola seguente i posti delle valenze sono indicati con numeri progressivi riferibili alla figura. Si avverta che le posizioni 1, 5 ed 1, 6 sono identiche rispettivamente alle 1, 3 ed 1, 2.

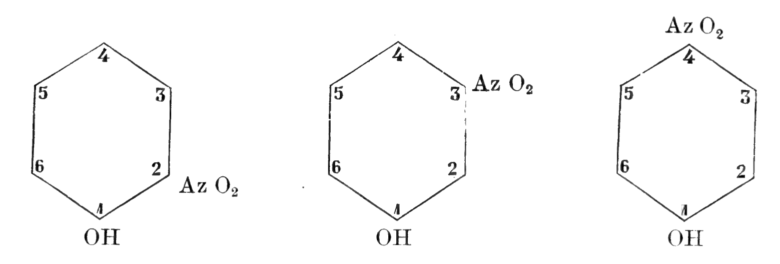
NUMERO DEGLI ATOMI D'H SOSTITUITI	NUMERO DELLE MODIFICAZIONI	POSTI DEGLI ATOMI D'H SOSTITUITI
Uno	Una	1
Due	Tre	1, 2 — 1, 3 — 1, 4
Tre	Tre	1, 2, 3 — 1, 2, 4 — 1, 3, 5
Quattro	Tre	1, 2, 3, 4 — 1, 2, 4, 5 — 1, 3, 4, 5
Cinque	Una	1, 2, 3, 4, 5
Sei	Una	

Se tre o più delle valenze libere del nucleo vengono saturate da elementi diversi, il numero dei membri isomeri diviene maggiore, ma è sempre facilissimo calcolarsi per ogni caso concreto.

Ciò verrà maggiormente rischiarato da alcuni esempi.

Per il nitrofenol $C_6 H_4 \left\{ \begin{matrix} OH \\ Az\,O_2 \end{matrix} \right.$ come corpo bisostituito si prevedono tre modificazioni isomeriche, secondo che il gruppo $Az\,O_2$

occupa i posti 2, 3, o 4, chiamando sempre 1 il posto dell'ossidrile OH



$C_6 OH . Az O_2 . H_4$ $C_6 OH . H . Az O_2 . H_3$ $C_6 OH . H_2 . Az O_2 . H_2$

e noi conosciamo in fatto già due mononitrofenoli diversi. Per altri derivati bisostituiti si poterono ottenere tutte e tre le modificazioni indicate dalla teoria. Così io mostrai come per la sostituzione di due ossidrili ai posti di due atomi d'idrogeno della benzina possono prepararsi tre modificazioni diverse della benzina biossidrilica, cioè l'idrochinone, la resorcina e la pirocatechina, le quali corrispondono ad altrettante serie di derivati bisostituiti. Per indicare col nome stesso degli isomeri la serie alla quale essi appartengono, si sogliono impiegare i prefissi *orto* per la serie che corrisponde all'idrochinone, *para* per la serie contenente la resorcina, e *meta* per la serie della pirocatechina.

Ho scelto i nomi:

1° *ortoderivati* per quei prodotti di sostituzione che il più spesso risultano dall'azione diretta dell'elemento sostituente. L'azione del cloro, del bromo, dell'iodio e dell'acido nitrico sull'anilina, sull'acido benzoico, sul fenol, ecc., fornisce sempre, come prodotti principali, corpi appartenenti a questa serie, benchè spesso accompagnati con quantità più o meno considerevole di derivati che fanno parte di altre serie;

2° *paraderivati* per quelli che corrispondono alla modificazione della nitroanilina derivante dalla binitrobenzina e che porta da molti anni il nome di paranitroanilina. Alla medesima serie appartengono con grandissima probabilità l'acido paraossibenzoico ed i corrispondenti derivati sostituiti dell'acido benzoico, per i quali eziandio era da molto tempo in uso il prefisso *para*;

3° *metaderivati* per la terza serie e ciò principalmente per evitare il nome *isoderivati* che avrebbe introdotto nuova confusione nel linguaggio, per la ragione che il corpo che si conosceva da molto tempo sotto il nome di isonitrofenol fa parte della prima serie.

Per il binitrofenol $C_6 H_3 \begin{cases} OH \\ Az\ O_2 \\ Az\ O_2 \end{cases}$ prodotto trisostituito, contenente due residui diversi, si prevedono 6 modificazioni isomeriche

$C_6 . OH . Az\,O_2 . Az\,O_2 . H_3$	$C_6 . OH . H_2 . Az\,O_2 . H . Az\,O_2$
$C_6 . OH \; Az\,O_2 . H_3 . Az\,O_2$	$C_6 . OH . H \; Az\,O_2 . H . Az\,O_2 . H$
$C_6 . OH . H . Az\,O_2 . Az\,O_2 . H_2$	$C_6 . OH . H . Az\,O_2 . H_2 . Az\,O_2$

Se i tre residui, occupando tre posti del nucleo, sono tutti e tre diversi fra loro, il numero degli isomeri cresce nuovamente e corrisponde a 10. Per il bromonitrofenol, p. e., si prevedono le modificazioni isomeriche seguenti:

$C_6 . OH . Az\,O_2 . Br . H_3$	$C_6 . OH . Br . H . Az\,O_2 . H_2$
$C_6 . OH . Az\,O_2 . H . Br . H_2$	$C_6 . OH . H . Az\,O_2 . Br . H_2$
$C_6 . OH . Az\,O_2 . H_2 . Br . H$	$C_6 . OH . H . Br . Az\,O_2 . H_2$
$C_6 . OH . Az\,O_2 . H_3 . Br$	$C_6 . OH . H . Az\,O_2 . H . Br . H$
$C_6 . OH . Br . Az\,O_2 . H_3$	$C_6 . OH . H . Az\,O_2 \; H_2 . Br$

Questa è in breve la teoria del Kekulé sulla costituzione delle sostanze aromatiche. Molte volte attaccata per un gran numero di fatti, che ad essa si opponevano e non potevano averne spiegazione, questa teoria fin ora risultò sempre vincitrice, mostrando l'inesattezza delle osservazioni contrarie, ed è divenuta una delle più feconde, che da molto tempo siano state create in chimica. E siccome comparando le conseguenze, che necessariamente ne derivano, coi fenomeni e colle proprietà chimiche che noi osserviamo, essa si accorda con tutti i risultamenti già conosciuti dell'esperienza, e viene ogni dì confermata da osservazioni, così essa pare aver acquistato un grado di probabilità assai vicino a ciò che in fisica si chiama certezza.

II. — Dimostrazione dell'uguaglianza de' sei posti d'idrogeno nella benzina.

In una memoria, pubblicata nei *Comptes rendus* ([1]) l'anno 1866 io mostrai come nello studio de' casi d'isomeria nei composti aromatici si presentano due problemi principali:

in primo luogo si può cercare di stabilire coll'esperienza, quali siano i corpi di analoga costituzione, nei quali cioè la sostituzione avvenga in posti corrispondenti;

in secondo luogo si può proporre di specificare maggiormente questi posti di sostituzione, cercando da quanti atomi di idrogeno della primitiva molecola di benzina gli elementi o gruppi sostituenti siano separati fra loro. Nella sua più grande generalità questo secondo problema potrebbe denominarsi la *determinazione del* LUOGO CHIMICO *dei residui sostituenti.*

In quella occasione io avevo già dichiarato possibile, benchè sembrasse a prima vista inaccessibile, anche la soluzione di quest'ultimo problema per mezzo di un sufficiente numero di esperimenti convenientemente scelti.

Da quel tempo il numero dei fatti sicuri crebbe così considerevolmente, che per molti casi la soluzione del primo problema venne raggiunta ed inoltre io potei nel 1867 indicare in una memoria presentata all'Accademia del Belgio e pubblicata nel suo Bullettino ([2]), una via che doveva necessariamente condurre alla soluzione del secondo. Frattanto il celebre chimico *Baeyer* ([3]) cui si debbono le più importanti scoperte sperimentali relative a questa parte della chimica organica, spiegando la formazione del mesitilene mediante tre molecole di acetone, che ad alta temperatura si uniscono fra loro eliminando tre molecole di acqua, venne alla conclusione che il mesitilene deve essere riguardato come benzina, nella quale tre *atomi alternativi* d'idrogeno sono sostituiti da tre gruppi metili.

Dall'altro lato *Graebe* ([4]) sviluppando un'ipotesi emessa da *Dewar* e da *Erlenmeyer* intorno alla costituzione della naftalina,

---

([1]) Vol 63, pag. 564.

([2]) *Bulletin de l'Académie de Belgique*, vol. XXIV, pag. 167.

([3]) *Ann. chem. pharm.*, vol. CXL, pag. 306.

([4]) Ibidem, vol. CXLIX, pag. 25.

ipotesi che fin ad un certo punto sembra aver egli rigorosamente dimostrato mediante i risultati sperimentali d'un suo bellissimo lavoro su questa sostanza, dedusse che i due carbossili dell'acido ftalico sostituiscono nella molecola della benzina *due atomi vicini* d'idrogeno.

Combinando quest'ultima deduzione con quella sopra indicata dal Baeyer e con altre simili considerazioni, egli credè potere stabilire che nei derivati bisostituiti i gruppi sostituenti trovansi in posizioni vicine nella serie degli ortoderivati, rappresentata dall'idrochinone, mentre che sono separati da un atomo d'idrogeno nei metaderivati dei quali fa parte la pirocatechina, e trovansi in posizioni opposte nella serie della resorcina ossia dei paraderivati.

Così il problema del luogo chimico sarebbe stato definitivamente risoluto pei derivati bisostituiti e nuove esperienze parrebbero superflue. Io credo però, non ostante la probabilità di qualcuna delle deduzioni del Baeyer e del Graebe, che nessuna di esse possa dirsi rigorosamente dimostrata. Oltre a ciò nel concatenamento delle deduzioni non vi è sempre una necessaria figliazione. Di fatto non pare si possa ammettere qual prova decisiva della costituzione del mesitilene il modo di sua formazione per mezzo dell'acetone. Imperocchè la reazione fra tre molecole relativamente semplici, che operano tra loro ad alta temperatura con eliminazione di una parte dei loro elementi per dar luogo ad un prodotto complesso e di costituzione affatto diversa, non può immaginarsi avvenire senza un grave disturbo di equilibrio, e siam condotti a credere che debba generarsi il corpo più stabile nelle condizioni in cui nasce. Egli è soltanto nel caso di metamorfosi semplici nelle sostanze aromatiche contenenti già quel nucleo tanto stabile di carbonio, che può essere giustificata la supposizione che un nuovo corpo introdotto prenda il luogo medesimo dell'elemento spostato e che perciò il prodotto risultante appartenga alla medesima serie. Per questa via io credo si possa giungere con maggior sicurezza, sebbene assai più lentamente, alla soluzione del problema dei luoghi chimici.

Non più rigorosamente fondata è la conclusione del Graebe sulla costituzione dell'acido ftalico. Non vi ha dubbio che l'esperienza di questo chimico dimostra essere la naftalina formata da due anelli di benzina, aventi di comune due atomi di carbonio. Ma non ostante che la supposizione più semplice che possa farsi sulla posizione relativa di questi due ultimi atomi sia che essi

siano vicini, fig. 1, pure ciò non è rigorosamente dimostrato da nessun fatto, e nessun fatto si oppone perchè si ammettano le altre due posizioni possibili che sono indicate nelle figure 2 e 3 (1).

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Ammettendo per la naftalina una delle due posizioni or ora indicate, fig. 2 e 3, quando essa si trasforma in acido ftalico, i due carbossili restano collegati a due atomi di carbonio non vicini.

Oltre a ciò che precede, vi hanno altre ragioni che fannomi dubitare dell'esattezza di tutte le conclusioni di Graebe. Ed invero: 1° alcuni fatti che esporrò e discuterò in altra occasione mi fanno

(1) Per la figura 3 è bene notare che sono considerati i due anelli di benzina in piani perpendicolari fra loro.

credere poco probabile la vicinanza dei due gruppi sostituenti nella serie degli ortoderivati e la loro posizione alternativa nella serie dei *meta;* 2° non può giustificarsi la supposizione che i due atomi d'ossigeno nel chinone e perciò i due ossidrili nell'idrochinone siano in posizioni vicine, sin che almeno non siasi sperimentalmente provato che nell'umbelliferone, isomero del chinone e per la sua trasformabilità in resorcina appartenente alla serie *para*, non esistono anche due atomi di ossigeno saturantisi reciprocamente con una valenza. Oltre a ciò alcuni esempi nei corpi diazotati dimostrano che anche nella serie *meta* avviene il caso che i due gruppi sostituenti si saturino reciprocamente.

Per queste ragioni io non credo ozioso riesaminare e discutere sin dalle fondamenta l'argomento del luogo chimico nelle serie aromatiche.

La prima questione fondamentale a considerarsi nella determinazione del luogo chimico nei composti aromatici, è quella della eguaglianza dei 6 posti d'idrogeno nella molecola di benzina. Se questa eguaglianza potesse essere dimostrata per mezzo di esperienze, la distribuzione perfettamente simmetrica, tanto degli atomi del carbonio, quanto di quelli dell'idrogeno sarebbe definitivamente stabilita, ed inoltre si avrebbe una prova decisiva della disposizione anulare degli atomi del carbonio. Con ciò la rappresentazione grafica dei posti d'idrogeno mediante i vertici d'un esagono regolare (come proiezione al meno) verrebbe giustificata. (Una eventuale rappresentazione mediante le estremità degli assi di un ottaedro regolare sarebbe già inammissibile, perciocchè pei derivati bisostituiti permetterebbe due sole serie d'isomeri e si opporrebbe quindi all'esistenza sperimentalmente provata di almeno tre serie). Malgrado questa grande importanza della quistione sull'egual valore delle 6 valenze libere del nucleo $C_6|_6$, non se ne è finora data e nemmanco tentata la soluzione sperimentale; e soltanto per la ragione che non siano conosciuti dei fatti con qualche certezza stabiliti [1], i quali si oppongano alla

[1] Non possiamo considerare come tali quelli contenuti nelle asserzioni di *Jungfleisch* (*Zeitschr. für Chem.* H. F. I, pag. 672, II, pag. 221), e di *Otto* (*Ann. Chem. Pharm.*, vol. 141, pag. 107), sulla esistenza di due modificazioni isomeriche della benzina pentaclorurata. Il Jungfleisch non ha dato che una nota preliminare senza aver finora fornito le prove; e dell'incertezza dei risultati di Otto il lettore potrà da sè convincersi, leggendo *Ann. Chem. Pharm.*, vol. 145, pag. 327, *Zeitschr. für Chem.*, N. F. 1867, pag. 144, ibid.,

ammissione dell'uguaglianza, quest'ultima, dietro l'esempio di Kekulé, come l'ipotesi la più semplice, senz'altro è stata quasi generalmente ammessa. Per mezzo delle considerazioni seguenti si riesce a togliere quest'incertezza.

I tre acidi ossi-benzol-formici $C_6 H_4 \left\{ \begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix} \right.$ conosciuti sotto i nomi di acido ossibenzoico, acido salicilico ed acido paraossibenzoico, mediante eliminazione di anidride carbonica, cioè sostituendo al residuo formico COOH un atomo d'idrogeno H, si trasformano nel medesimo [1], ossibenzol o fenol $C_6 H_4 \left\{ \begin{matrix} OH \\ H \end{matrix} \right.$, o $C_6 H_5 . OH$; per conseguenza nei tre acidi in questione il posto occupato dall'ossidrile fenico deve essere sempre lo stesso od almeno perfettamente simile e di egual valore, epperò la causa dell'isomeria dei tre acidi non si può più cercare in una differenza assoluta nel posto occupato da questo gruppo, ma si deve attribuire sia ad un'eventuale diversità nei posti occupati dal residuo formico, sia alle diverse posizioni relative di questo residuo e dell'ossidrile, od in terzo luogo insieme ad ambedue queste condizioni.

Se ora si sostituisce nei tre sopradetti acidi all'ossidrile fenico il cloro, e si sottomettono le tre modificazioni isomeriche, così ottenute, dell'acido monoclorobenzoico, $C_6 H_4 \left\{ \begin{matrix} Cl \\ COOH \end{matrix} \right.$ all'azione dell'amalgama di sodio, si ottiene come risulta dalle esperienze di Beilstein [2], da tutte e tre il *medesimo* acido benzoico $C_6 H_5 . COOH$ e non tre modificazioni diverse, come avrebbe dovuto aversi, se vi fosse stata qualche differenza nel valore dei tre posti occupati negli acidi primitivi dal residuo formico.

Si vede da ciò che l'isomeria è intimamente legata all'esistenza di due gruppi sostituenti e cessa ogni qualvolta al posto

---

1868, pag. 624. Raccomandiamo all'attenzione del lettore il seguente brano: " Ho nuovamente avuto un'occasione per osservare come una quantità relativamente piccolissima di una materia estranea possa cambiare le proprietà d'un corpo „ ecc. *Ann. Chem. Pharm.*, 143, pag. 229, nota.

(1) All'identità del fenol ottenuto per scomposizione dell'acido salicilico o dell'acido ossibenzoico non può essere mosso dubbio dopo le esperienze di Graebe (*Ann. Chem. Pharm.*, vol. 139, pag. 144 e 145), che l'acido ossibenzoico fornirebbe il medesimo fenol segue dalla sintesi di questo acido realizzata col fenol ordinario (Koerner, *Bullet. Acad. Belgique,* XXIV, pag. 155).

(2) *Ann. Chem. Pharm.*, vol. 128, pag. 272; vol. 132, pag. 309.

di uno di questi gruppi si rimetta un atomo d'idrogeno. Indichiamo per brevità con H^{ω} il posto occupato dell'ossidrile fenico, e trovato identico nei tre acidi sopradetti; e con $H^{x} = H^{y} = H^{z}$ i tre posti occupati dal residuo formico rispettivamente nei medesimi tre acidi salicilico, ossibenzoico e paraossibenzoico, come si è dimostrato sarà:

$$H^{x} = H^{y} = H^{z}$$

Siccome l'acido ossibenzoico $C_6 H_4 \left\{ \begin{matrix} OH^{\omega} \\ C^{y} OOH \end{matrix} \right.$ per la sua sintesi, da me realizzata mediante l'ortobromofenol, appartiene alla serie degli ortoderivati, così anche per tutti gli altri componenti di questa, i due gruppi sostituenti l'idrogeno della benzina si trovano ai posti H^{ω} ed H^{y}.

Ora la nitralinina di Arppe $C_6 H_4 \left\{ \begin{matrix} Az^{\omega} H_2 \\ Az^{y} O_2 \end{matrix} \right.$ che fa parte della medesima serie, può essere trasformata in bromoclorobenzina in due maniere diverse; secondo che sostituisce il bromo al posto del residuo $Az H_2$ ed il cloro a quello del residuo $Az O_2$ (¹), o viceversa (²), ed i due prodotti

$$C_6 H_4 \left\{ \begin{matrix} Br^{\omega} \\ Cl^{y} \end{matrix} \right. \quad e \quad C_6 H_4 \left\{ \begin{matrix} Cl^{\omega} \\ Br^{y} \end{matrix} \right.$$

che così si possono ottenere, sono assolutamente identici; il che vuol dire che i posti H^{ω} e H^{y} sono di egual valore, e per conseguenza avremo

$$H^{\omega} = H^{x} = H^{y} = H^{z}.$$

Il nitrofenol volatile che ultimamente potei trasformare in pirocatechina appartiene coll'acido salicilico $C_6 H_4 \left\{ \begin{matrix} OH \\ COOH \end{matrix} \right.$ ad una medesima serie, cioè alla *meta* e può essere in conseguenza rappresentato dalla formula

$$C_6 H_4 \left\{ \begin{matrix} O^{\omega} H \\ Az^{x} O_2 \end{matrix} \right.$$

(¹) Griess, *Philos. Trans.*, of the Royal Society of London, CLIV, pagina 667 e seguenti.

(²) *Zeitschrift für Chemie*, 1886, pag. 201.

In questo corpo si può introdurre un atomo di bromo ed un altro residuo $Az\,O_2$ in sostituzione di due atomi d'idrogeno, in maniera che il prodotto da ciò risultante divenga identico con quello che si ottiene sostituendo a due atomi d'idrogeno del metabromofenol

$$C_6\,H_4 \left\{ \begin{array}{l} O^{\omega}\,H \\ Br^{x} \end{array} \right.$$

due residui $Az\,O_2$.

E siccome il bromonitro-*metanitrofenol*

$$C_6\,H_2\,Az\,O_2\,.\,Br\,.\,O^{\omega}\,H\,.\,Az^{x}\,O_2$$

ed il binitro-*metabromofenol*

$$C_6\,H_2\,Az\,O_2\,.\,Az\,O_2\,.\,O^{\omega}\,H\,.\,Br^{x}$$

sono perfettamente identici, così è necessario ammettere che gli stessi elementi occupino nell'uno e nell'altro corpo posti identici o di egual valore.

E giacchè nel secondo prodotto l'atomo di bromo fu dalla sua origine al posto H^{x}, anche nel primo esso dovrà occupare il posto H^{x} od uno $H^{x'}$ eguale ad H^{x} e potremo scrivere

$$C_6\,H_2\,.\,Az\,O_2\,.\,Br^{x'}\,.\,O^{\omega}\,H\,.\,Az^{x}\,O_2.$$

Ciò significa che nel nitrofenol volatile sonvi due posti H^{x} ed $H^{x'}$ di egual valore ed inoltre simmetrici fra di loro, rispetto all'ossidride, e che uno di questi posti è occupato dal gruppo $Az\,O_2$.

È facile inoltre a comprendersi che il posto $H^{x'}$ non coincide con nessuno dei due H^{y} ed H^{z} perocchè se coincidesse coll'uno o coll'altro anzichè ad un corpo della serie *meta* la sua occupazione per l'atomo di bromo avrebbe dato luogo ad uno o della serie *orto* o della *para*. Pertanto abbiamo finora dimostrato l'eguaglianza di valore di cinque posti, cioè

$$H^{\omega} = H^{x} = H^{x'} = H^{y} = H^{z}.$$

In fine dall'esistenza nel metanitrofenol di due posti di egual valore e simmetrici rispetto all'ossidrile possiamo dedurre che

eziandio il sesto posto deve avere egual valore degli altri, perocchè imaginato il piano passante per il posto dell'ossidrile e perpendicolare alla retta congiungente i due posti simmetrici H^x ed $H^{x'}$, questo piano, affinchè resti soddisfatta la relazione fra quei due posti, deve necessariamente dividere la molecola in due parti eguali e simmetriche. Ora se all'incontro il sesto posto avesse un valore differente da quello degli altri, ne deriverebbe un disturbo nella simmetria e nell'eguaglianza di queste due parti della molecola e per conseguenza dei due posti H^x ed $H^{x'}$. Per tanto possiamo conchiudere che *i sei posti occupati dall'idrogeno nella molecola della benzina sono di ugual valore.*

Questa conclusione è un risultato di esperienze dirette, e sebbene queste ultime siano state suggerite dalla teoria di Kekulé, tuttavia resta indipendente da questa, come da qualsiasi altra ipotesi si voglia fare sulla costituzione dei corpi aromatici in generale e della benzina in particolare. Di fatto per giungere a questa conclusione si è stati guidati soltanto dalla logica naturale, la quale vuole si tengano identiche e conseguentemente di egual costituzione le sostanze, finchè esse non presentino qualche differenza nelle loro proprietà.

Se ora d'altra parte sulle proprietà di un qualsiasi composto influiscono la natura degli elementi costituenti e il loro posto relativo, consegue indubitabilmente dal sopra esposto fatto dell'eguaglianza nel valore dei posti d'idrogeno in una molecola contenente inoltre sei altri atomi (anch'essi di egual materia fra di loro), che l'intera molecola della benzina deve presentare nella sua costituzione una simmetria in sei sensi diversi; perchè ognuno dei sei identici atomi d'idrogeno per soddisfare alla provata eguaglianza, deve trovarsi nella stessa posizione rispetto al resto della molecola.

E con ciò si è fatto un passo verso la cognizione del modo, con cui sono distribuiti gli atomi in una molecola. Per ora non si può ben proseguire senza entrare nel dominio delle pure congetture; possiamo però sottomettere le varie ipotesi finora proposte al controllo dei sopra esposti fatti, e col metodo dell'esclusione almeno giungere ad una, cui non potrà essere negata una certa probabilità, ma che richiederà ancora ulteriori esperienze, per poter essere ritenuta (e ciò probabilmente solo con alcune modificazioni) come provata.

Considerando in primo luogo la disposizione degli atomi nella molecola della benzina quale venne supposta da Kekulé, essa soddisfa pienamente all'eguaglianza di valore dei sei atomi d'idrogeno nella benzina, perchè ognuno di essi si trova in posizione ed in condizione assolutamente identiche con quelle degli altri cinque, sia rispetto agli atomi del carbonio, sia all'insieme del gruppo. Però un'altra conseguenza dedotta dalla medesima supposizione del Kekulé riguardo alla struttura del nucleo, sembra essere in contraddizione con un fatto, stabilito nel dimostrare l'eguaglianza dei sei posti, cioè che 1, 2 sia uguale ad 1, 6; e 1, 3 uguale ad 1, 5.

Nella prima parte di questa memoria fu ammesso insieme con Kekulé ed in concordanza con tutti i fatti finora conosciuti, che per un prodotto bisostituito della benzina sono possibili *tre* modificazioni isomeriche, a seconda che i due gruppi sostituenti trovansi vicini, o separati da un atomo d'idrogeno, od opposti fra di loro nella molecola.

Ora l'idea del Kekulé sulla costituzione del nucleo, rappresentata dalle due formole seguenti:

conduce, severamente considerata, per un prodotto bisostituito non a *tre*, ma bensì a *quattro* modificazioni isomeriche se i due gruppi sostituenti sono eguali; ed a cinque se diversi.

Perchè come già fece notare Baeyer (1) non può essere indifferente che, nel caso d'una sostituzione vicina, i due atomi di

(1) *Zeitschrift für Chemie*, 1868, pag. 120.

carbonio, ai quali appartengono i due sostituiti d'idrogeno, siano legati fra loro per una o due valenze di ciascuno

Fig. 1.

Fig. 2.

Similmente si giunge ad una necessaria differenza pei prodotti che derivano dalla benzina per l'introduzione di due gruppi (residui o elementi) diversi ai posti di due atomi d'idrogeno separati da un terzo, secondo che la sostituzione si effettua nel modo indicato dalla fig. 3 o dalla fig. 4.

Fig. 3.

Fig. 4.

Si è persuasi di questa differenza, se si prendono in considerazione i prodotti che da questi corpi si potrebbero ottenere per l'azione d'un medesimo reattivo.

Come è noto, Baeyer scoprì il curioso fatto, che un gruppo metile — CH_3 entrando nella benzina al posto d'un atomo d'idrogeno, rende capace il nucleo di assimilare in certe condizioni due altri atomi d'idrogeno, mentre la benzina nelle medesime condizioni non presenta questa proprietà, e mentre il xilene ordinario, che contiene due volte il metile, si appropria due volte due atomi d'idrogeno. Ammettendo ora, come è molto probabile, che l'idrogeno vada ad unirsi a quegli atomi di carbonio coi quali sono connessi i gruppi metilici, e ciò perchè questi ultimi causa-

vano l'assimilazione dell'idrogeno, si comprende come per quel xilene che ha due gruppi di metile vicini, possono esistere due modificazioni diverse

Fig. 5.

Fig. 6.

delle quali una può combinarsi con quattro atomi d'idrogeno, mentre l'altra con due soli.

Fig. 7.

Fig. 8.

Che finalmente siano diversi i composti rappresentati dalle formole 3 e 4 consegue anche dalla diversità dei prodotti, che potrebbero formarsi per addizione d'idrogeno. Così se si ammette che il residuo $Az\,H_2$ non renda il nucleo capace di assimilare due atomi d'idrogeno, si comprende la necessità dell'esistenza di due toluidine,

contenenti ambedue i gruppi CH_3 e $Az\,H_2$ in sostituzione di due atomi d'idrogeno separati da un terzo, e le quali per assimilazione d'idrogeno si convertano in due prodotti diversi:

```
        CH3HH                               CH3HH
        | / |                               | / |
   H    C    | H                    H       C   |   H
    \ /   \  |/                      \    /   \ |  /
     C      C                          C        C
     ||     |                          ||       |
     C      C                          C        C
 H /  \   //  \ Az H2          H2 Az /   \   //   \ H
        C                                  C
        |                                  |
        H                                  H
```

Adunque mentre da questo modo di vedere di Kekulé sulla costituzione del nucleo segue una differenza tra i prodotti formati per sostituzione dei posti 1, 2 ed 1, 3 con quelli che contengono sostituiti rispettivamente i posti 1, 6 ed 1, 5, e dovrebbero esistere così 5 modificazioni per un prodotto bisostituito, finora se ne sono ottenuti soltanto 3; ed inoltre nel dimostrare l'uguaglianza dei sei posti si è giunti ad un risultato che direttamente prova non esistere differenza tra i posti 1, 2, da 1, 6, ed i 1, 3, da 1, 5: il quale risultato, spogliato dalle condizioni delle esperienze, nella sua più semplice forma potrebbe essere espresso come segue: nel metabromofenol, che si ottiene dal metanitrofenol per sostituzione del gruppo $Az\,O_2$ di questo con un atomo di bromo, può essere introdotto un gruppo $Az\,O_2$, in maniera che il prodotto si trasformerebbe nuovamente in metanitrofenol, se si risostituisse al bromo l'idrogeno; sicchè esistono nel fenol riguardo all'ossidrile due posti ognuno dei quali per la sostituzione di un gruppo $Az\,O_2$ fornirebbe il metanitrofenol. Nullameno sarebbe possibile che tra questi prodotti esistessero delle differenze di tale sottigliezza da essere sfuggite all'osservazione (1); ma finchè queste non saranno constatate, dovremo necessariamente ritenere quei corpi identici fra loro, e per conseguenza considerare l'ipo-

(1) Anche nello studio delle proprietà ottiche e cristallografiche non si poterono riscontrare delle differenze fra questi prodotti.

tesi di Kekulé sulla costituzione *del nucleo aromatico non in perfetta armonia coi dati sperimentali.*

È superfluo dichiarare che questo disaccordo tra l'esperienza e l'idea di Kekulé riguardo alla costituzione del nucleo, *non ha influenza di sorta sull'esattezza della sua teoria.*

Se nelle esperienze di Huebner, concernenti la trasformazione dell'acido benzoico in acido antranilico, le due modificazioni isomeriche dell'acido nitrobromobenzoico, che per sostituzione inversa del bromo e riduzione del gruppo AzO_2 in AzH_2, fornivano ambedue dell'acido antranilico, formavansi in realtà, come Huebner ammette, dalla *medesima* modificazione dell'acido monobromurato *orto, si avrebbe* una nuova prova per l'identità dei prodotti provenienti dalla sostituzione dei posti 1, 2, ed 1, 3, rispettivamente con quelli 1, 6, ed 1, 5, e si giungerebbe inoltre a dimostrare definitivamente che nei paraderivati i posti sostituiti sono opposti.

Queste facili conseguenze, che formerebbero il più importante risultato del lavoro di Huebner, poco fa furono indicate da Ladenburg ([1]); io non me ne sono servito, perchè sembrami, che invano si cerchi nel lavoro di Huebner ogni decisiva dimostrazione che dall'azione del bromo sull'acido benzoico risulti soltanto *un solo* prodotto monobromurato; e perchè ho inoltre trovato che l'acido benzoico, sotto l'influenza dell'acido nitrico, fornisce sempre un miscuglio di molto acido nitrobenzoico con poco acido nitrodracilico, e che nell'azione del bromo sul toluene ottengonsi nel medesimo tempo oltre il bromuro di benzile almeno due prodotti monosostituiti diversi. Huebner, per assicurare quel merito al proprio lavoro, non avrebbe dovuto limitarsi alle ricerche delle proprietà fisiche dell'acido monobromobenzoico, per la ragione che l'acido bromosalilico è finora sconosciuto, e si troverà probabilmente per il punto di fusione e per altri caratteri fisici molto rassomigliante all'acido bromobenzoico, come l'acido clorosalilico rassomiglia al clorobenzoico.

Come dimostrai, due anni sono ([2]), si possono dai derivati aloidici dell'acido benzoico, sottomettendoli all'azione della potassa fusa, ottenere i corrispondenti ossidrilici, e siccome fra questi

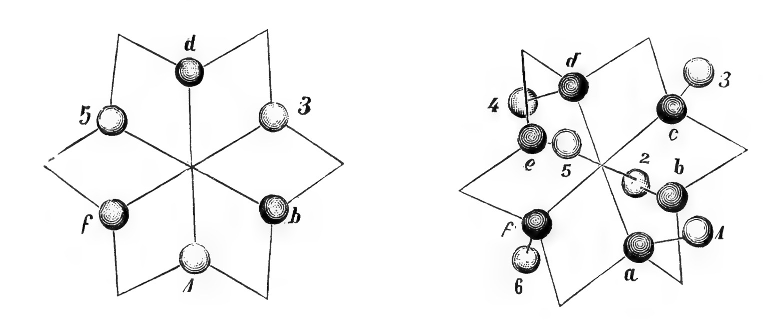
---

([1]) *Berichte der Chem. Gesellsch.,* Berlin, 1869, pag. 141.

([2]) *Bulletin de l'Académie Royale de Belgique,* XXIV, pag. 158.

l'acido salicilico è riconoscibile tanto facilmente, si avrebbe potuto con questo metodo senza difficoltà e con molta certezza constatare la presenza o l'assenza dell'acido bromosalilico nel primitivo prodotto, mentre per provare l'assenza di acido bromodracilico bastavano i molto differenti caratteri fisici.

Che che ne sia, l'ipotesi di Kekulé riguardo alla costituzione del nucleo, anche senza queste esperienze di Huebner non mi sembra più giustificata dopo i risultati sopra esposti ed io ritengo come preferibile un'altra che non presenta questi inconvenienti e con la quale tutti i fatti oggidì conosciuti trovano in più semplice maniera la loro spiegazione. Quest'idea in me nata da più tempo si trova rappresentata dalle figure seguenti



e si avvicina molto a quella discussa da Claus (1), ed a quella esposta recentemente da Ladenburg (2), in quanto che ammette, come queste due, ogni atomo di carbonio, in *connessione diretta* con *tre altri* atomi di carbonio, spiegando così la grande stabilità della benzina e dei suoi derivati.

Questa disposizione, che si comprende dalle due figure, suppone che i dodici atomi si trovino in quattro piani paralleli fra loro, in ciascuno dei piani estremi si trovano tre atomi d'idrogeno 1, 3, 5 e 2, 4, 6; ed in ciascuno dei piani medii tre atomi di carbonio, *a, c, e*; e *b, d, f*. Essa offre la maggiore simmetria possibile, conduce ad una eguaglianza assoluta dei sei posti d'idrogeno ed a tre casi d'isomeria pei composti bisostituiti, ma richiede,

(1) *Theoretische Betrachtungen u. deren Anwendung zur Systematik*, Freiburg 1866, pag. 208 e seg.

(2) *Berichte der Chem. Gesellsch.*, Berlin, 1869, pag. 140.

per ispiegare la formazione dei prodotti d'addizione [1], che si aggiunga l'ipotesi che due atomi di carbonio riuniti fra loro in modo diretto con una *sola valenza* di ognuno, possono venir separati sotto l'infuenza del bromo, ecc., se sono inoltre legati per mezzo di altri quattro atomi di carbonio.

Benchè non possano essere portati dei fatti in favore di questa supposizione, nemmeno se ne possono citare dei contrari.

Ora esporremo i risultati sperimentali di alcune ricerche intraprese per raccogliere del materiale da servire per ulteriori discussioni.

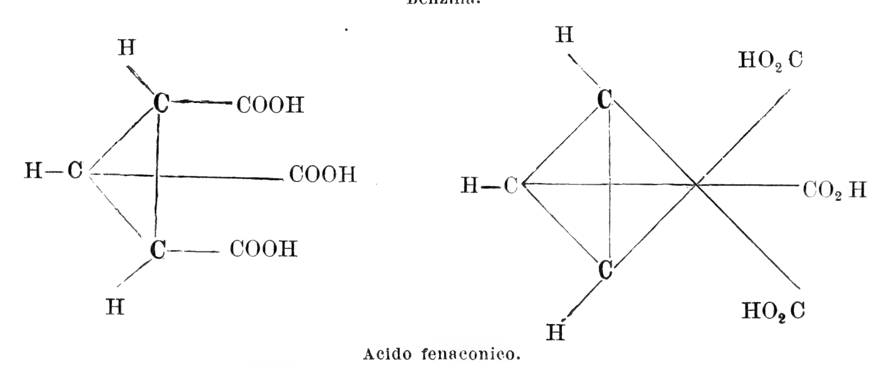
III. — **Sulla costituzione della pseudo-toluidina.**

In una nota precedente [2] feci conoscere i risultati di alcune esperienze intraprese in vista di preparare degli isomeri della toluidina; dimostrai che l'azione dell'idrogeno nascente sopra il

---

(1) Le formole seguenti spiegano p. e. i rapporti fra la benzina e l'acido fenaconico di Carius.

Benzina.



Acido fenaconico.

(2) *Giornale di Scienze Nat. ed Econom.*, vol. V, pag. 111.

nitrobromotoluene, preparato per mezzo del bromotoluene cristallizzato, dà luogo alla formazione d'un alcaloide isomero alla toluidina ordinaria; feci vedere inoltre la grande rassomiglianza della base nuova colla pseudotoluidina del signor Rosenstiehl, di maniera che l'identità di questi due corpi è molto probabile. Per constatare quest'ultimo punto con certezza incominciai a stabilire coll'esperienza i rapporti che esistono fra la pseudo-toluidina e le serie di derivati bisostituiti della benzina, ed ottenni i risultati seguenti.

Se si satura una soluzione acquosa di nitrato di pseudo-toluidina, contenente un eccesso di questo sale in sospensione, con gas acido nitroso, avendo cura che il miscuglio sia ben raffreddato, questo sale si discioglie senza sviluppo di azoto. Aggiungendo indi un eccesso di acido solforico diluito (1 ac. $^1/_2$ acq.) e ben raffreddato alla soluzione ottenuta, e precipitando il tutto per mezzo dell'alcool assoluto e dell'etere anidro, si ottiene il solfato d'un diazotoluene nuovo, in lunghi aghi piatti e perfettamente bianchi. Questo composto lavato con etere, sciolto nell'acqua e trattato con acido idroiodico sul bagnomaria, fornisce una nuova modificazione del toluene iodurato che corrisponde alla serie degli ortoderivati, e che può essere facilmente purificato sottomettendolo alla distillazione dopo averlo lavato con una soluzione acquosa di potassa e con acqua. Questo iodotoluene è incoloro-liquido alla temperatura ordinaria, presenta l'odore della iodo, benzina e dà coll'acido nitrico senza perdere dell'iodio un prodotto nitrato ben cristallizzabile. Sottomesso all'azione ossidante d'un miscuglio di bicromato di potassa e di acido solforico, esso viene attaccato lentissimamente trasformandosi così in acido ortoiodobenzoico fondente a 172°,5. Nello stesso tempo si forma una piccola quantità di bi-iodo-bicresile o bi-iodo-bibenzile. L'acido iodobenzoico così ottenuto, si converte in acido ossibenzoico per la fusione con potassa.

La pseudo-toluidina di Rosenstiehl deve dunque essere considerata come orto-amidometilbenzina, mentre che la toluidina ordinaria potrebbe essere distinta come para-amidometilbenzina; e si hanno i rapporti seguenti:

	orto-	*para-*	*meta-*
$C_6 H_4 . CH_3 . Az H_2$	Pseudotoluidina	Toluidina ordinaria	(manca)
$C_6 H_4 . COOH . Cl$	Ac. clorobenzoico	Ac. clorodracilico	Ac. clorosalilico
$C_6 H_4 . COOH . Az H_2$	Ac. amidobenzoico	Ac. amidodracilico	Ac. antranilico
$C_6 H_4 . COOH . OH$	Ac. ossibenzoico	Ac. paraossibenzoico	Ac. salicilico
$C_6 H_4 . CH_3 . OH$	Ortocresol	Cresol del Catrame	(manca)
$C_6 H_4 . OH . OH$	Idrochinone	Resorcina	Pirocatechina

I fatti da me esposti oltre a determinare definitivamente la costituzione della pseudotoluidina presentano ancora un altro interesse, per la ragione che ora si offre nella pseudotoluidina un punto di partenza per la facile preparazione di alcuni membri poco conosciuti della serie degli ortoderivati. Sopra l'orto-cresol, che si ottiene facilmente dal sopra descritto solfato di ortodiazotoluene spero poter riferire fra breve; mi riservo altresì di preparare il xilene corrispondente per mezzo dell'ortobromotoluene ottenuto colla pseudotoluidina, per poter in tal maniera definitivamente stabilire se l'idrochinone e l'acido ftalico e per conseguenza la naftalina appartengano alla medesima serie.

IV. — Azione del bromo sul toluene.

Il prodotto dell'azione del bromo sul toluene fu già parecchie volte l'oggetto di ricerche chimiche, dalle quali in generale segue che in questa reazione si forma a *freddo* bromuro di cresile o monobromotoluene, mentre alla *temperatura dell'ebollizione* si produce principalmente bromuro benzilico.

Cannizzaro (1) aveva però osservato riguardo a questo metodo che il prodotto, se anche venne preparato con un buon raffreddamento, contiene sempre quantità notevoli di bromuro di benzile, il quale si può riconoscere ed eliminare per mezzo d'un trattamento con ammoniaca alcoolica. In una pubblicazione causata da queste asserzioni, *Fittig* (2) dichiarò nel modo più deciso che con un aggiungimento abbastanza lento del bromo al toluene, raffreddato fortemente per mezzo di acqua fredda, non si forma nessuna traccia di bromuro benzilico e credette che nelle espe-

(1) *Giorn. di Scienze Nat. ed Econ.*, vol. II, pag. 61.

(2) *Ann. Chem. Pharm.*, vol. 147, pag. 39. *Zeitschr. für Chem.*, 1867, pag. 337.

rienze di Cannizzaro non siasi evitato in grado sufficiente il riscaldamento prodotto nella reazione.

Avendo dovuto in questi ultimi anni preparare quantità considerevoli di bromotoluene, potei sempre confermare nel modo più completo le osservazioni di Cannizzaro, mentre in nessun caso sono riuscito ad ottenere un bromotoluene anche approssimativamente libero di bromuro benzilico, coll'introdurre con somma lentezza a goccia a goccia del bromo raffreddato a 0° nel toluene pure a 0° ed impiegato in eccesso (1 kilogr. Br., 1 kilogr. toluene). Al contrario parecchie volte ottenni un prodotto molto ricco di bromuro di benzile [1] precisamente quando procurai di mantenere senza interruzione per alcuni giorni un buon raffreddamento.

Non poco sorpreso dall'apparizione del lavoro di Fittig, che senza dubbio produsse il raffreddamento con assai minor cura, studiai di nuovo l'azione del bromo sul toluene, e cercai sulla proposta del prof. Baeyer, che allora era qui a Palermo, di stabilire se in questa reazione esistesse probabilmente una certa temperatura alla quale la formazione del bromuro benzilico venisse evitata mentre a temperature più alte e più basse se ne producesse in quantità notevole. Le mie esperienze avevano inoltre lo scopo d'investigare la natura delle impurità, che mantengono liquido a temperatura ordinaria il bromotoluene direttamente preparato e liberato dal bromuro di benzile, mentre quel medesimo bromotoluene per trattamento con una quantità di acido solforico insufficiente a distoglierlo, fornisce, come io comunicava già nel febbraio 1868 al prof. Kekulé, una sostanza cristallina della medesima composizione, che si fonde solo sopra 25°, e la quale per ossidazione con cromato di potassa ed acido solforico si trasforma essa pure in acido bromodracilico, ma in questo caso di una grande purezza.

Accenno qui brevemente ai risultati ottenuti finora, e faccio notare che anche il signor Huebner di Gottinga ha ottenuto il bromotoluene cristallizzabile e pubblicò nel suo Giornale di chimica sopra la natura delle impurezze del prodotto liquido opinioni ed esperienze, le quali ultime però non hanno fin ora condotto a nessun risultato positivo.

---

(1) Ottenni ad esempio per 1000 grammi di bromotoluene più di 300 grammi di bromuro di benzile.

Incominciai a ripetere le esperienze di Fittig facendo agire lentamente il bromo sul toluene (1) contenuto in un pallone immerso in una corrente d'acqua di 9° a 12°; il prodotto dopo 24 ore di riposo fu lavato con carbonato di soda, indi mescolato con un volume doppio di alcool forte saturo di ammoniaca; dopo due giorni fu sottomesso a distillazione nel bagno di cloruro di sodio, ed aggiuntavi poscia acqua e resolo acido con acido idroclorico, fu distillato di nuovo e ciò per mezzo di una corrente di vapor acqueo, e finalmente per togliere le ultime tracce d'alcool venne agitato con acqua. La soluzione acida nel pallone fu filtrata a caldo e lasciata cristallizzare, I cristalli d'idroclorato di tribenzilammina ottenuti furono lavati con acqua, asciugati e pesati. La loro quantità in varie operazioni per 1000 grammi di bromotoluene fu in media di 13 grammi, avendo variato fra 9 e 26 grammi.

D'altra parte ho fatto gocciolare del bromo precedentemente ridotto a 0° nel toluene anch'esso, per tutta la durata dell'aggiungimento del bromo (regolato in modo che per introdurre 1 kilogr. di questo passavano 36 ore), raffreddato per mezzo della neve realmente a 0° come era indicato da un termometro immerso nel toluene. Dopo aver lasciato il prodotto molto scuro in riposo per 48 ore lo si lavò con una soluzione di carbonato di soda e si trattò esattamente come venne sopra indicato per il corpo preparato secondo il metodo di Fittig. Si ottennero da 200 a 330 grammi di tribenzilammina per ogni chilogrammo di bromotoluene.

Adunque le esperienze contraddittorie di Cannizzaro e Fittig hanno trovato la loro spiegazione; ambedue son esatte, ma esiste come si vede una certa temperatura (9 a 12°) che non può essere considerevolmente variata, nè in più nè in meno, senza che si formino quantità notevoli di bromuro di benzile. È un'altra questione però quella se il bromuro benzilico ottenuto in queste ultime esperienze sia stato prodotto direttamente a quella bassa temperatura. Alcune esperienze eseguite a quest'uopo mi fanno sembrare piuttosto probabile, che il bromo operi punto o poco a questa bassa temperatura, e possa restare a 0° per molti giorni in contatto col toluene senza che avvenga reazione, la quale ha luogo solo più tardi e bruscamente quando il prodotto viene tolto

(1) Il toluene che servì a queste esperienze, provenne dalla fabbrica del signor Coupier a Parigi; fu ulteriormente purificato con ripetute distillazioni frazionate e presentò un punto d'ebollizione costante fra 111° e 112°.

via dal miscuglio refrigerante, e produca tanto più facilmente un aumento di temperatura quanto più abbondante si trovi del bromo libero nel toluene.

In quanto poi concerne la seconda questione, qual sia cioè l'impurezza contenuta nel bromotoluene così preparato e che lo mantiene liquido alla temperatura ordinaria, giungono le mie esperienze a constatare che in esso bromotoluene si trova con certezza un secondo isomero nel rapporto di più che 25 $^0/_0$ e molto probabilmente anche un terzo in piccola quantità, nelle quali ultime ricerche sono ancora occupato.

Il miglior modo di separare dal miscuglio primitivo il bromotoluene cristallizzabile nello stato di purezza, si fonda sulla sua cristallizzabilità a bassa temperatura, osservata la prima volta da Cannizzaro. Per ottenere la maggior quantità possibile di questo bromotoluene, è d'uopo sottomettere accuratamente quel miscuglio a ripetute distillazioni frazionate. Si ottengono così facilmente $^3/_4$ del prodotto grezzo dal punto costante d'ebollizione 182,8-183°, una piccola quantità bollente fra 179° e 182°, ed un'altra che distilla a temperatura superiore a 183° (183-188°). La frazione che bolle fra 182,8 183° è formata per la maggior parte di bromotoluene cristallizzabile e si presta perciò principalmente alla preparazione di questo [1]. Fu trattata separatamente. Per separarne la parte cristallizzabile si introdusse il liquido in un cilindro di latta largo metri 0,12 ed alto 0,75, inferiormente munito d'un fondo crivellato e terminante al disotto di questo per mezzo di un imbuto molto ottuso dell'altezza di metri 0,025 in un tubo largo 0,015 e lungo 0,15, il qual tubo si chiuse con un turacciolo di sughero. L'orifizio superiore venne chiuso per mezzo d'un coperchio formato di un cilindro poco meno largo, alto metri 0,10, chiuso al disotto e munito superiormente d'un labbro. Il cilindro contenente il liquido attraversava il fondo di un altro vaso cilindrico di latta largo metri 0,42 ed alto 0,76 in cui si poneva il miscuglio refrigerante (formato in questo caso di 40 kilogr. di sale e 40 di neve) parte del quale era posta

(1) La frazione bollente fra 183 e 188° contiene come prodotto principale bromotoluene cristallizzabile; per raffreddamento quest'ultimo può essere facilmente separato, mentre rimane, come acque madri, un composto di un punto d'ebollizione più alto, e che si scompone in ogni distillazione sviluppando acido bromidrico.

eziandio nel coperchio. Dopo due ore il miscuglio venne rinnovato; si tolse il turacciolo e si fece gocciolare la parte rimasta liquida. Comprimendo la massa cristallina nel cilindro stesso per mezzo di uno stantuffo di latta raffreddato se ne accelera molto la purificazione. Le acque madri raccolte per un nuovo trattamento forniscono un'altra considerevole quantità del prodotto. Per un terzo raffreddamento, da effettuarsi però in cilindro assai più stretto perchè il liquido ora non cristallizza se non difficilissimamente, si può di nuovo ottenere un'altra benchè molto minore quantità di sostanza. I cristalli raccolti furono ripetutamente fusi e raffreddati in maniera che rimanesse una piccola quantità di acque madri, che si levò via il meglio possibile. Riesce così facile ottenere da 10 kilogrammi di bromotoluene un poco più di 4 kilogrammi del prodotto fondentesi e solidificantesi a 25°,4 e che si può riguardare come quasi perfettamente puro. In parecchie operazioni fatte su grande scala ho osservato questo punto di fusione; solo una volta nel fondere per mezzo dell'aria calda una quantità considerevole di quel prodotto posto entro un imbuto, ne rimasero pochi cristalli che si fondevano verso 27°, di maniera che il punto di fusione si troverà probabilmente un poco al disopra di 25°,4; in ogni caso però le impurezze che possono ancora essere contenute nel prodotto che fonde a 25°,4 come si mostrerà in seguito, debbono essere in quantità molto insignificante. Questo bromotoluene cristallizzabile corrisponde all'acido bromodracilico ed alla toluidina di Hoffmann e Muspratt. Per un trattamento con un miscuglio di acido solforico ordinario e fumante esso si trasforma già a freddo in un solfacido, che per la fusione colla potassa fornisce vari prodotti, fra i quali non si trova *nessuna traccia* di orcina.

L'acido nitrico monoidrato operando a freddo sopra questo monobromotoluene, lo trasforma in un mononitrobromotoluene, che si solidifica a temperature fra 5 e 10° in grandi cristalli. Polverizzando questi, spremendo la polvere fra carta da filtro, sciogliendola poscia in un miscuglio di etere e alcool, e ricristallizzando si ottengono grandi prismi bene sviluppati e tavolette che per la riduzione con stagno ed acido cloridrico forniscono un unico prodotto dal quale per la sostituzione inversa del bromo si forma in stato di purezza perfetta quell'isomero della toluidina da me già descritto in una nota precedente [1].

---

[1] *Giornale di Scienze Nat. ed Econom.*, vol. V, pag. 111. [V. pag. 57].

Circa le acque madri del bromotoluene cristallizzabile, siccome esse si trovarono contenenti gli identici prodotti della frazione bollente fra 179 e 182°, si unirono con questa, ch'era già stata raffreddata prima, per ricavarne la piccola quantità di bromotoluene cristallizzabile che da essa poteva separarsi. Benchè il miscuglio così ottenuto fosse sempre assai ricco di bromotoluene cristallizzabile, pure quest'ultimo non potè esserne separato e per conseguenza non fu possibile estrarre da esso miscuglio direttamente il secondo composto. Che poi in quel miscuglio siavi contenuto almeno un secondo isomero in quantità considerevole, risulta dalle esperienze seguenti:

1° Il solfacido, che si ottiene con esso, fornisce per la fusione colla potassa cresol o fenol, acido paraossibenzoico, acido salicilico e quantità non trascurabile d'orcina.

2° Per l'azione dell'acido nitrico si forma un prodotto nitrato liquido alla temperatura ordinaria congelantesi in forma di burro a — 20°, la riduzione del quale fornisce un miscuglio di idroclorati di tre basi diverse, il quale per cristallizzazione frazionata può essere separato ne' suoi componenti. Dalla sua soluzione si ottengono da principio cristalli in pagliette (I) dell'idroclorato già descritto a base bromurata, il quale si forma come prodotto unico riducendo il nitrobromotoluene solido indi segue una cristallizzazione (II) che contiene principalmente il medesimo sale mescolato con alcuni aghi; la terza cristallizzazione (III) contiene ordinariamente degli aghi aggruppati in stelle; e le ultime acque madri forniscono il medesimo composto insieme con una piccola quantità di mammelloni formati da aghi piatti (IV).

Le frazioni III e IV furono scomposte mediante la potassa, la base che se ne ottenne fu distillata prima con vapor acqueo, ed infine, dopo averla asciugata sopra potassa, nel vuoto. Essa bolle sotto 3 mm. di pressione fra 95° e 105°; la maggior parte passa a 103°. Non si solidifica a — 20°, mentre il prodotto preparato col bromotoluene solido bolle sotto la medesima pressione fra 124° e 125° e non fonde che a 27°.

Sono ora occupato a ricercare da una parte l'alcaloide formantesi per sostituzione inversa del bromo dalla base liquida (il quale alcaloide sarà molto probabilmente toluidina ordinaria), e d'altra parte a sostituire il gruppo Az H_2 di essa base liquida con idrogeno, per la quale reazione deve rimanere nello stato di purezza il bromotoluene che diede luogo alla formazione di quella

base medesima. Spero di poter fra poco riferire su tali argomenti e faccio per ora soltanto notare che la *paratoluidina* che Huebner preparò col bromotoluene non purificato contiene più di 25 per 100 di toluidina ordinaria, la quale io separai in istato puro, trattando parzialmente la base bromurata con amalgama di sodio. Nei primi giorni esce molto bromo; e nella distillazione del prodotto mediante il vapor acqueo, passa *sul principio* l'alcaloide bromurato, mentre nel pallone rimane una sostanza semifluida che non è altro se non toluidina ordinaria, purificabile facilmente per trasformazione nell'ossalato e per ripetute cristallizzazioni.

Se adunque nel bromotoluene primitivo sono contenuti almeno 25 per 100 di un isomero, e se, come dichiara Fittig, la sintesi del metiltoluene si effettua quasi quantitativamente, pare debba conseguirne che gli idrocarburi preparati con quel materiale siano miscugli assai impuri.

V. — Azione del cianuro potassico sull'anisol-parasolfato di potassio.

L'ingegnoso metodo, trovato da Merz [1], della trasformazione dei solf-acidi nei nitrili dei corrispondenti carb-acidi, e per conseguenza anche in quest'ultimi stessi, applicato ai solf-acidi del fenol, come è noto, non ha condotto a favorevole risultato, perchè nell'azione del cianuro potassico sui sali di questi, sostituendosi il potassio all'idrogeno dell'ossidrile fenico si impedisce in tal modo la formazione d'un nitrile volatile, e si produce invece una completa carbonizzazione. Mostrai in altra occasione che gli eteri del fenol si avvicinano assai per molti riguardi nel loro comportamento agli idrocarburi, e parvemi perciò non improbabile di poter giungere alla sopradetta trasformazione per mezzo dei relativi derivati dell'anisol, come esprime l'equazione seguente:

$$C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} OCH_3 \\ SO_3K \end{matrix} \right. + KCy = C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} OCH_3 \\ Cy \end{matrix} \right. + SO_3K_2$$

Sperai poter stabilire definitivamente così i rapporti degli acidi paraossibenzoico e salicilico alle conosciute tre serie dei derivati bisostituiti della benzina, e scelsi per le mie esperienze l'acido

(1) *Zeitschr. für Chemie*, 1868, pag. 33.

anisolparasolforico, ottenuto per mezzo del fenolparasolfato potassico puro.

L'andamento della reazione però non ebbe luogo come si aspettava; nella distillazione d'un miscuglio intimo di anisolparasolfato di potassio con cianuro potassico puro, si formò come prodotto volatile quasi esclusivamente dell'acetonitrile,

$$C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} OCH_3 \\ SO_3K \end{matrix} \right. + K\,Cy = C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} OK \\ SO_3K \end{matrix} \right. + CH_3 . Cy$$

mentre nella storta avvenne una distruzione completa del contenuto. Nella rettificazione dell'acetonitrile, precedentemente lavato con acqua, rimasero nel pallone delle tracce d'un olio giallastro, che però, anche modificando in varî modi le condizioni dell'esperienza e coll'impiego di considerevole quantità di materiale, si ottenne sempre in dose troppo scarsa per poter pensare ad una purificazione. La sola cosa che potei constatare con certezza sopra la natura di quest'olio è che esso per un trattamento con potassa sviluppa dell'ammoniaca e si trasforma in acido anisico, riconoscibile per il punto di fusione, ecc.

Secondo questa esperienza diviene adunque molto probabile che l'acido anisico e per conseguenza anche il paraossibenzoico appartengano alla serie dei paraderivati, benchè l'andamento della reazione non permetta una soluzione decisiva. La trasformazione dell'acido bromobenzolsolforico in acido tereftalico, pubblicata poco fa da Irelan (1), cangia questa probabilità in certezza, per la ragione che l'acido tereftalico ed il paraossibenzoico sono membri della medesima serie, e che inoltre l'acido bromobenzolsolforico per la fusione coll'idrato potassico, secondo le ricerche di Oppenheim e Vogt, fornisce della resorcina.

VI. — **Sopra due acidi nitrofenolsolforici.**

Da più di due anni Kekulé (2) ha descritto un acido nitrofenolsolforico che era stato ottenuto mediante l'azione dell'acido solforico fumante sul nitrofenol volatile (metanitrofenol); poco dopo Kolbe comunicava alla riunione dei naturalisti a Francoforte delle ricerche istituite da esso lui insieme con Gauhe concernenti

(1) *Zeitschrift für Chemie*, 1869, pag. 164.
(2) *Zeitschrift für Chemie*, 1867, pag. 641.

un acido di ugual composizione preparato per mezzo del fenolsolfato di potassio, Secondo la pubblicazione particolareggiata fattasi dipoi [1] di questi ultimi risultati, sembravano esistere delle differenze sia fra i due acidi, sia fra i pochi sali che furono preparati e da Kekulé, e da Kolbe e Gauhe, dimodochè un'isomeria fra i due composti diveniva molto probabile. Siccome l'acido di questi ultimi è finora relativamente poco conosciuto e siccome una investigazione minuta di tali derivati isomeri del fenol era per me d'uno speciale interesse, così volli studiare di nuovo quell'acido, e sono giunto al risultato che esso è perfettamente identico con quello di Kekulé. Accennerò ora le esperienze che a ciò si riferiscono, e mi volgerò poscia alla descrizione d'un acido isomero, che si ottiene per l'azione dell'acido solforico fumante sull'ortonitrofenol.

1° *Identità dell'acido nitrofenolsolforico di Kolbe e Gauhe con quello di Kekulé.* — Preparando l'acido di Kolbe e Gauhe mi sono scostato dalla loro pescrizione in ciò che adoperai fenolparasolfato potassico puro, invece del miscuglio dei sali potassici, ottenuto dal prodotto dell'azione dell'acido solforico sul fenol a caldo, il qual miscuglio contiene sempre anche quantità più o meno considerevoli di fenolmetasolfato e fenolbisolfato di potassio. Il fenolparasolfato puro venne trattato con acido solforico e nitrato potassico precisamente secondo la maniera di Kolbe; il sale ottenuto fu lavato con acqua fredda, liberato per mezzo d'un trattamento con etere dell'ortonitrofenol formatosi, ed infine purificato per parecchie cristallizzazioni coll'aiuto del nero animale.

Le analisi e le proprietà dell'acido libero e dei suoi sali monopotassico, bipotassico, bisodico e monobaritico sono assolutamente concordanti con quelle dell'acido di Kekulé, di maniera che non resta dubbio sulla loro identità. Constatai inoltre che i due acidi subiscono, se riscaldati fra 145 e 150° in una corrente di aria secca, una scomposizione di nitrofenol volatile e anidride solforica. La soluzione acquosa dell'acido nitrofenolsolforico viene, come quella del meconato potassico colorata in rosso dal cloruro ferrico. È degno d'esser notato che l'acido fenolparasolforico, il quale nello stato libero come nei suoi sali si scompone immediatamente sotto l'azione del bromo formando acido solforico e tri-

[1] *Ann. Chem. Pharm.*, vol. 147, pag. 71.

bromofenol, aumenta nella sua stabilità per l'introduzione del gruppo AzO_2, perchè l'acido nitrofenolsolforico sotto l'influenza del bromo fornisce, senza subire scomposizione parziale, un prodotto di sostituzione ben cristallizzabile, che verrà descritto fra poco.

Per gli acidi paraossibenzoico e nitroparaossibenzoico si osservano fenomeni simili.

Coll'evaporazione spontanea d'una soluzione acquosa dell'acido nitrofenolsolforico saturata esattamente con carbonato di potassio si produce un sale bipotassico idrato $C_6H_3 . AzO_2 . SO_3K . OK + H_2O$ non ancora descritto. Esso forma prismi d'un rosso arancio, è solubilissimo nell'acqua e contiene una molecola della stessa. Fu preparato sia per mezzo dell'acido di Kekulé, sia con quello del Kolbe e Gauhe.

Il sale ottenuto con quest'ultimo acido diede i seguenti risultati:

4,8044 gr. di sale asciugato all'aria, in 14 ore fra 160 e 165° perdevano 0,2322 gr. di acqua, che corrisponde a 5,69 °/₀ mentre la formola $C_6H_3 . AzO_2 . SO_3K + H_2O$ richiede 5,75 °/₀.

0,3640 „ di sale essiccato fra 160 e 165°, fornivano 0,2089 di solfato potassico, corrispondente a 25,9 °/₀ di potassio, mentre si calcolano 26,54 °/₀.

Si può ora notare che questo medesimo acido nitrofenolsolforico può essere preparato più facilmente per l'azione dell'acido nitrico diluito sul fenolparasolfato potassico. A quest'uopo le migliori proporzioni sono:

60 gr. fenolparasolfato potassico
75 „ acqua
36 „ acido nitrico di 50 °/₀.

Si scioglie il sale nell'acqua, si riscalda la soluzione all'ebollizione, si aggiunge l'acido nitrico, si continua a lasciar bollire fin che si produce reazione, indi si toglie subito dal fuoco, si lascia raffreddare, si scioglie la massa dei cristalli in acqua e si agita la soluzione con etere per estrarre l'ortonitrofenol (10 °/₀ del peso del sale impiegato). La soluzione si evaporava fino a cristallizzazione ed il sale ottenuto si purifica cristallizzandolo

una seconda volta. La quantità che se ne ottiene così è più di 75 $^0/_0$ del fenolparasolfato.

2° *Acido ortonitrofenolsolforico.* — Per preparare quest'acido si mescola dell'ortonitrofenol polverizzato con un peso uguale di acido solforico fumante (impiegando delle quantità che non oltrepassano 60 grammi di ognuna sostanza), si lascia in riposo per 24 ore il miscuglio in un pallone ben chiuso, indi si riscalda sul bagnomaria finchè comincia a solidificarsi, e si versa finalmente il tutto in una grande quantità di acqua fredda. La soluzione acquosa viene filtrata, ed in seguito liberata dall'ortonitrofenol non alterato, mediante un ripetuto trattamento con etere, final mente nello stato bollente neutralizzata con polvere di marmo (1). Si filtra a caldo e si estrae il residuo di nuovo con acqua bollente. Per il raffreddamento si separa il sale bicalcico in voluminosi cristalli aghiformi riuniti in gruppi. Un lavaggio con acqua fredda ed una cristallizzazione dall'acqua bollente in presenza di carbone animale sono sufficienti per ottenerlo nello stato di purezza perfetta. Per preparare l'acido libero è necessario di trasformare il sale bicalcico nel sale bibaritico, e di scomporre quest'ultimo nello stato di polvere finissima colla quantità necessaria di acido solforico diluito (1 ac. con 5 acq.) riscaldando il tutto sul bagnomaria. La soluzione filtrata (con un filtro che non contenga ferro) può essere concentrata sul bagnomaria senza che subisca alterazione. Per il raffreddamento l'acido cristallizza in aghi ordinariamente incolori, ma talvolta si ottengono ancora un poco colorati; in questo caso basta cristallizzarlo dall'acqua una sola volta per ottenerlo assolutamente puro.

L'acido si separa dalla sua soluzione a seconda del grado di concentrazione sia in aghi bianchi e sottili, sia in grandi prismi o tavolette incolori e trasparenti, che si ottengono facilmente di una eccezionale grandezza. Essi contengono 3 molecole di acqua di cristallizzazione, che perdono completamente a 100°; riscaldati al disopra di 110° si scompongono; nell'aria si conservano, se non è troppo umida; diversamente sono deliquescenti. La soluzione acquosa è fortemente acida, con facilità scompone i carbonati insolubili, e si colora col cloruro ferrico in rosso bruno molto intenso.

(1) Il carbonato baritico non può essere impiegato, formando esso un sale bibaritico quasi insolubile nell'acqua.

L'acido forma colle basi due serie di sali, che si distinguono per la loro straordinaria bellezza. I sali contenenti due atomi di metallo si ottengono il più facilmente per doppia scomposizione del sale bicalcico mediante i corrispondenti carbonati, o del bibaritico coi solfati; i sali con un atomo di metallo ottengonsi più facilmente puri trattando i primi colla conveniente quantità di acido libero.

Il sale *bipotassico:* $C_6H_3 . AzO_2 . SO_3 K . OK + H_2O$ si presenta sotto forma di aghi prismastici, trasparenti, di color arancio chiaro; è solubilissimo nell'acqua, ed alquanto efflorescente.

4,6486 gr. riscaldati nella corrente di aria secca a 160-170° perdevano 0,2802 gr. di acqua corrispondente a 6,02 % mentre per una molecola si richiedono 6,09 %.

0,5047 „ di sale essiccato a 170° fornivano 0,2980 di solfato potassico, corrispondente a 26,61 % di potassio, mentre si calcolano 26,54 %.

Sale *monopotassico* $C_6H_3 . AzO_2 . SO_3K . OH$. Aggiungendo dell'acido acetico in eccesso alla soluzione diluita e bollente del sale bipotassico e lasciando poscia lentamente raffreddare, si deposita il sale monopotassico anidro in bellissimi cristalli incolori, molto splendenti e poco solubili nell'acqua. Per lo svaporamento spontaneo d'una soluzione acquosa di questo sale a temperature inferiori a 10°, si ottiene un sale con acqua di cristallizzazione sotto forma di prismi, che sono già efflorescenti alle temperature ordinarie anche appena tolti dal liquido.

Sale *bisodico* $C_6H_3 . AzO_2 . SO_3 Na . ONa + 2H_2 O$. Si presenta in cristalli del colore del cromato neutro di potassa ed è poco solubile nell'acqua.

3,4220, gr. di sale fra 160-170° perdevano 0,4129 di acqua che corrisponde a 12,06 % invece di 12,04 % che corrisponde a 2 molecole.

0,6295 gr. di sale essiccato fra 160-170° davano 0,3371 di solfato di soda corrispondente a 17,33 % di sodio; invece di 17,49 che si calcolano.

Il *monosodico* $C_6H_3 . AzO_2 . SO_3 Na . OH + 2 H_2O$ preparato coll'ultimo per l'aggiungimento della quantità necessaria di acido

libero, è solubilissimo nell'acqua e cristallizza in prismi incolori.

4,903 gr. di sale a 120° perdevano 0,646 gr. di acqua corrispondente a 13,17 $^0/_0$ mentre la formola richiede 13,00 $^0/_0$.

Il sale *bicalcico* $C_6H_3 . AzO_2 \left\{ \begin{matrix} SO_3 \\ O \end{matrix} \right. Ca + H_2O$, forma aghi finissimi riuniti in gruppi, di un bellissimo color giallo canarino, è poco solubile nell'acqua fredda, assai più solubile nella calda. Perde l'acqua di cristallizzazione completamente verso 160°.

0,8532 gr. di sale perdevano a 170° 0,2032 gr. di acqua corrispondente a 7,12 $^0/_0$ mentre la formola richiede 6,54 $^0/_0$.
0,3700 „ del sale anidro fornivano 0,1900 di solfato di calce corrispondente a 15,2 mentre si calcolano 15,56.

Il *monocalcico* $(C_6H_3 . AzO_2 . OH . SO_3)_2 Ca + 3 H_2O$ è assai più solubile nell'acqua e cristallizza in prismi triclini incolori.

4,803 di sale perdevano a 120° 0,458 gr. di acqua corrispondente a 10,084 $^0/_0$ mentre si calcolano a 9,521.

Sale *bibaritico* $C_6H_3 . AzO_2 \left\{ \begin{matrix} SO_3 \\ O \end{matrix} \right. Ba + H_2O$ mescolando delle soluzioni calde e molto diluite del sale bicalcico puro e di cloruro baritico, e lasciando lentamente raffreddare si ottengono piccole tavolette rombiche di color giallo citrino, e pochissimo solubili nell'acqua.

4,893 gr. di sale fra 200 e 220° perdevano 0,2630 gr. di acqua, corrispondente a 5,38 $^0/_0$; mentre la formola richiede 4,83 $^0/_0$.
0,6078 „ di sale anidro fornivano 0,3988 gr. di solfato baritico, corrispondente a 38,69 $^0/_0$ di bario mentre si calcolano a 38,71 $^0/_0$.

Sale *monobaritico* $(C_6H_3 . AzO_2 . OH . SO_3)_2 Ba + H_2O$. Si presenta in forma di fini aghi o prismi incolori e trasparenti di mediocre solubilità nell'acqua.

3,951 gr. di sale perdevano 0,140 di acqua corrispondente a 3,46 $^0/_0$, mentre la formola richiede 3,04 $^0/_0$.

Il' sale *monoargentico* si ottiene mescolando a caldo soluzioni concentrate del sale monosodico e di nitrato di argento. Per raffreddamento si depongono grandi prismi trasparenti incolori, che facilmente si anneriscono.

Il sale *biargentico* preparato per precipitazione del bicalcico col nitrato di argento, e soluzione del precipitato nell'acqua bollente apparisce in finissimi aghi d'un giallo pallido.

VII. — **Sull'acido iodobenzolparasolforico.**

(Insieme al signor E. PATERNÒ).

Dopo che Kekulé e Wurtz (1) ebbero mostrata la trasformazione dei solfacidi aromatici nei fenoli corrispondenti, Oppenheim e Vogt (2) nell'anno scorso hanno sottomesso l'acido clorobenzolsolforico all'azione della potassa fusa, nella speranza di ottenere così un fenol monoclorurato, e furono per tale via condotti a trovare un nuovo metodo di preparazione della resorcina. Già prima della pubblicazione di queste ricerche io ed il sig. Paternò avevamo sottoposto l'acido iodobenzolsolforico al medesimo trattamento per la ragione che, avendo uno (3) di noi dimostrato l'intromissione d'un solo gruppo ossidrilico OH, o del residuo formico COOH nel nucleo della benzina essere sufficiente a rendere atto al doppio scambio lo iodio che si trova già nel nucleo, ci parve molto probabile che il residuo più acido SO_3H dovesse produrre un risultato simile, e che per conseguenza l'acido iodobenzolsolforico dovesse trasformarsi in un acido fenolsolforico e questo alla sua volta in una benzina biossidrilica. Abbiamo trovato com-

(1) *Comptes rendus*, vol. 64, pag. 749 e 752.
(2) *Ann. Chem. Pharm.*, Suppl. VI, pag. 377.
(3) *Bulletin de l'Académie Royale de Belgique*, XXIV, pag. 158.

pletamente confermata tal previsione, e pubblichiamo ora anche queste esperienze per la ragione che l'acido iodobenzolsolforico non è finora stato descritto.

Riscaldando per qualche tempo sul bagnomaria, la iodobenzina (190-190°,5 punto d'eboll.) con un miscuglio di parti eguali d'acido solforico ordinario e fumante, essa si discioglie per la massima parte, dando luogo così alla formazione d'un solfacido che pel raffreddamento cristallizza in aghi piatti quasi incolori, mentre quella che non si scioglie si trasforma in un corpo solido, leggermente colorato in bruno, che si separa per un trattamento con acqua [1]. La soluzione acquosa molto diluita viene saturata a caldo con carbonato di piombo e fornisce per raffreddamento il sale piombico, che si purifica facilmente ricristallizzandolo. Questo sale sospeso nell'acqua e scomposto con l'idrogeno solforato dà l'acido libero, che per evaporazione spontanea nell'essiccatore fornisce l'acido idratato in pagliette incolore. La sua deliquescenza non ha permesso di determinarne l'acqua di cristallizzazione.

Il sale *potassico* $C_6H_4 I . SO_3K$ cristallizza in aghi bianchi o prismi incolori ed è molto solubile nell'acqua.

1,9774 gr. di sale perdevano a 170 soltanto 0,0076 gr. di acqua corrispondente a 0,3 %.
0,4892 „ di sale fornivano 40,1326 gr. di solfato potassico corrispondente a 12,18 % di potassio, mentre si calcolano 12,11 %.

Il sale *baritico* $(C_6H_4 . I . SO_3)_2$ Ba cristallizza in pagliette ed è anidro.

Il sale *piombico* $(C_6H_4 . I . SO_3)_2$ Pb forma aghi bianchi leggerissimi, dotati d'un bello splendore di seta. Si scioglie poco nell'acqua fredda, più nella calda.

1,228 gr. perdevano a 200° 0,000 gr.
0,525 „ davano 0,202 di solfato di piombo corrispondente a 26,30 % di piombo mentre il calcolo dà 26,81 %.

---

[1] Questa sostanza può essere purificata facilmente per ripetute cristallizzazioni delle sue soluzioni in alcoole ed in benzina, e si presenta in bei prismi incolori dotati d'un bello splendore di seta; si volatilizza senza fondersi e non può essere se non bi-iodo-solfobenzide $C_6H_4 I . SO_3 . C_6H_4 I$.

Per la trasformazione dell'acido iodobenzolparasolforico in resorcina, si fuse il suo sale potassico con un doppio peso di potassa caustica in una capsula di argento. Quando la massa fusa fu tranquilla e incominciò a svilupparsi un po' d'idrogeno, la si lasciò raffreddare e poscia si trattò con acido cloridrico diluito impiegato in debole eccesso. La soluzione agitata con etere cede a questo tutta la resorcina, che cristallizza poscia per isvaporamento dell'etere, e si ottiene in istato di purezza cristallizzandolo dalla sua soluzione nell'acqua.

La quantità che se ne ottiene così non è scarsa, ma dobbiamo far notare che abbiamo trovato un'altra sostanza che ne rende assai di più e perciò si presta meglio alla preparazione. Quest'altro materiale è l'acido benzolbisolforico, che noi abbiamo preparato direttamente svaporando assai il prodotto grezzo dell'azione dell'acido solforico sulla benzina, e riscaldandolo di nuovo con eccesso di acido solforico fumante fino al punto in cui incomincia a svilupparsi acido solforoso in quantità considerevole. Il prodotto sciolto nell'acqua, trasformato con polvere di marmo in sale di calce, separato dalla maggior parte del solfato calcico, e poscia scomposto con carbonato potassico fornisce il sale bipotassico mescolato con poco di solfato di potassa, che per mezzo del sale baritico o piombico ne può essere separato; ma quest'ultima operazione non è necessaria se si tratta di preparare la sola resorcina.

VIII. — **Osservazioni sul cresol di varie origini.**

(Insieme al signor O. Simoncini).

Come esperienze preliminari per uno studio dettagliato dei cresoli, abbiamo incominciato a paragonarne alcuni, provenienti da diverse sorgenti. In primo luogo abbiamo preparato il cresol per l'azione della potassa fusa sul toluensolfato di calce; poscia per mezzo del catrame; questi due cresol si confrontarono con quello ottenuto dalla toluidina ordinaria, e si constatò che soltanto quest'ultimo è puro.

Fondendo colla potassa il toluensolfato di calce, si ottengono prodotti alquanto differenti secondo che si impiega di quel sale cristallizzato la prima frazione o l'ultima proveniente dalle acque madri. Mentre dai primi cristalli risulta un prodotto che contiene

principalmente il cresol della serie para-, mescolato con acido paraossibenzoico, con un prodotto solforato e con una piccola quantità d'un altro cresol, ottiensi dalle acque madri un miscuglio in cui prevale quest'ultimo cresol e vi è contenuto anche dell'acido salicilico in quantità non trascurabile.

I prodotti possono essere facilmente separati dagli acidi e dal sopranotato corpo solforato sottomettendoli, immersi in una soluzione concentrata di carbonato potassico, a distillazione coll'aiuto d'una corrente di vapor acqueo. Passano soltanto i cresoli; l'impurezza contenuta nel primo prodotto è insignificante, ma tuttavia sufficiente ad impedire la cristallizzabilità e ad abbassare di due gradi il punto d'ebollizione, e per tal ragione non mi pare che possa servire per uno studio minuto dei derivati riguardo all'isomeria. L'acido anisico che si ottiene per ossidazione dell'etere metilico è assai puro e risulta in quantità maggiore degli otto decimi della teoretica, in modo che offre una via vantaggiosa per la fabbricazione di quest'acido su grande scala.

L'acido proveniente dall'ossidazione dell'etere metilico, ottenuto per mezzo delle acque madri del sale di calce, è in quantità molto minore e molto impuro.

Riguardo finalmente al cresol estratto dal catrame esso è il più impuro di tutti, e non si riesce ad ottenerlo puro, nè per distillazione frazionata, nè per scomposizione frazionata della sua soluzione in potassa, nè con altri mezzi. L'etere metilico che se ne prepara anche con un prodotto apparentemente puro, non presenta nessuna costanza nel punto d'ebollizione; e l'ossidazione della parte di quest'etere, la quale bolle verso 174°, fornisce insieme l'acido anisico, il metilossibenzoico, e corpi analoghi al chinone ed al florone.

Da ciò risulta che soltanto il cresol ottenuto per mezzo della toluidina pura possiede le guarentigie richieste negli studi sull'isomeria.

Chiudendo questa prima parte delle mie comunicazioni credo adempiere un dovere, manifestando l'utile aiuto fornitomi, con grande diligenza, in molte delle esperienze descritte, dal signor O. Simoncini allievo interno di questo laboratorio di chimica.

STUDI SULL'ISOMERIA DELLE COSÌ DETTE SOSTANZE AROMATICHE A SEI ATOMI DI CARBONIO (1)

di **W. KOERNER**.

Comunicazione dal laboratorio di Chimica organica della R. Scuola Superiore di Agricoltura in Milano.

Già da più di sei anni gran numero di distintissimi chimici si sono occupati e continuano tuttora con una certa preferenza ad occuparsi dello studio dell'isomeria delle così dette sostanze aromatiche, e nullameno si constata lo strano fatto che nessuna definitiva soluzione ha finora potuto essere raggiunta rispetto alla determinazione dei posti occupati dagli atomi o gruppi, che sostituiscono l'idrogeno della benzina, ossia rispetto al problema che ho chiamato la determinazione del luogo chimico.

Mentre che tre anni or sono, molti chimici considerarono quel problema, almeno pei derivati bisostituiti, come definitivamente risoluto, nel senso che fossero da attribuire le posizioni 1,2 agli orto-derivati (serie dell'idrochinone), 1,3 ai meta-derivati (serie della pirocatechina) e 1,4 ai para-derivati (serie della resorcina), hanno gli stessi chimici oggi opinioni più divergenti che mai, mentre altri nelle loro pubblicazioni evitano ogni considerazione in proposito, evidentemente perchè non ne ritengono raggiunta la soluzione. E d'altra parte diventa giornalmente più difficile l'orientarsi nello stato attuale della questione, non solo per il gran numero di fatti contradditori registrati e tutti generalmente ritenuti come esatti; ma ancora, e forse di più, per la ragione che differenti autori comprendono sotto uno stesso nome due o tre sostanze diverse, di modo che in oggi riesce penoso l'interpretare un lavoro sopra qnest'argomento, dovendosi continuamente tradurre un modo di denominazione in un altro. E finalmente rispetto ai fatti contradditorî fra di loro, o in opposizione ad un dato modo di vedere, molte volte si ricorse all'ammissione di *trasposizioni molecolari*, abbandonando così, perchè più lunga, la sola strada sicura, che consiste nella ripetizione delle relative esperienze.

---

(1) Lavoro pubblicato nella *Gazzetta Chimica Italiana.*, vol. IV, p. 305. Per la **NOMENCLATURA** impiegata in questa memoria vedi pag. 128-129, nota 2.

I metodi sinora impiegati per risolvere il problema, come è noto, o direttamente o in modo indiretto, si fondano sulla costituzione dei tre acidi ftalici $C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} COOH \\ COOH \end{matrix} \right.$, e in ultimo luogo su quella del mesitilene, della naftalina e in parte anche del chinone. E per conseguenza l'esattezza d'una conclusione rispetto alla struttura d'un altro derivato aromatico dipende sempre da due fattori; essa si troverà cioè in rapporto diretto col grado di sicurezza con cui venne stabilita la struttura di quelle or nominate sostanze, e sarà d'altra parte tanto più indubitabile, quanto più breve e semplice sarà la via, che connette una di queste col derivato in questione mediante reciproche trasformazioni.

Importa dunque esaminare:

1° Se realmente la costituzione di quelle sostanze sia stabilita in modo così evidente e sicuro che possa servire di fondamento a quella di tutti gli altri derivati aromatici;

2° Quale e quanto sia il grado di fiducia che meritano le esperienze e le conclusioni da queste dedotte, onde connettere tali acidi a otto atomi di carbonio coi derivati più immediati della benzina, che ne contengono solamente sei.

Fin dal 1869 (1) risposi ad ambedue queste questioni in modo decisamente negativo. Ed infatti, benchè l'interpretazione del mesitilene come trimetilbenzina simmetrica sia molto probabile, e benchè vi sia anche un certo grado di probabilità per la supposizione che vede nell'acido ftalico la benzina bi-carbossilica coi due gruppi COOH vicini, tuttavia sì l'una che l'altra son ben lungi dall'essere rigorosamente dimostrate. E d'altra parte non conosciamo a tutt'oggi un semplice passaggio dalle tre serie di benzine bisostituite ai derivati del toluene o degli xileni, e viceversa.

In quanto concerne in primo luogo la costituzione del mesitilene, parmi, che il compimento della reazione, in virtù della quale tre molecole relativamente semplici (3 mol. di acetone) ad alta temperatura e sotto eliminazione d'una considerevole parte dei loro elementi (3 mol. di acqua), trasformansi in prodotto complesso e di struttura affatto diversa, non possa in alcun modo aver luogo senza generare gravissimo disturbo di equilibrio, le cui conseguenze sfuggono ad ogni apprezzamento.

---

(1) *Giornale di scienze economiche e naturali*, vol. V, pag. 231, Palermo.

E non havvi legge e motivo di sorta, che ci costringa ad ammettere che i nove atomi di carbonio, ed i dodici di idrogeno, che costituiscono il rimanente materiale, s'uniscano in modo da conservare le identiche posizioni reciproche che occupavano prima della reazione nelle tre molecole di acetone; si stabilirà un nuovo equilibrio fra questi atomi, e ne risulterà il corpo, che sarà il più stabile in quelle condizioni, e che possibilmente non sarà identico al più simmetrico pel nostro attual modo di vedere.

Questi dubbi acquistano maggior fondamento quanto si tiene conto della struttura della tribromobenzina di Mitscherlich, che si forma, come è noto, per l'eliminazione di tre molecole di acido bromidrico dall'esabromuro di benzina. Siccome quest'ultimo prodotto:

1° contiene già il nucleo a sei atomi di carbonio;

2° possiede i 6 atomi di bromo e quelli d'idrogeno disposti in modo affatto simmetrico fra loro e al resto della molecola;

3° nel perdere tre molecole di acido bromidrico subisce una trasformazione relativamente assai semplice,

così era certamente la più probabile ammissione quella, che anche l'eliminazione delle tre molecole di acido bromidrico abbia luogo in modo simmetrico, ossia alternativo, e che per conseguenza il prodotto risultante rappresenti la tribromobenzina simmetrica:

Br

Br Br

Ora l'esperienza dimostra invece che questa supposizione è errata, come mi è riuscito di provarlo per tre vie differenti ed assolutamente tra loro indipendenti, chè tutte e tre conducono per quella tribromobenzina alla struttura:

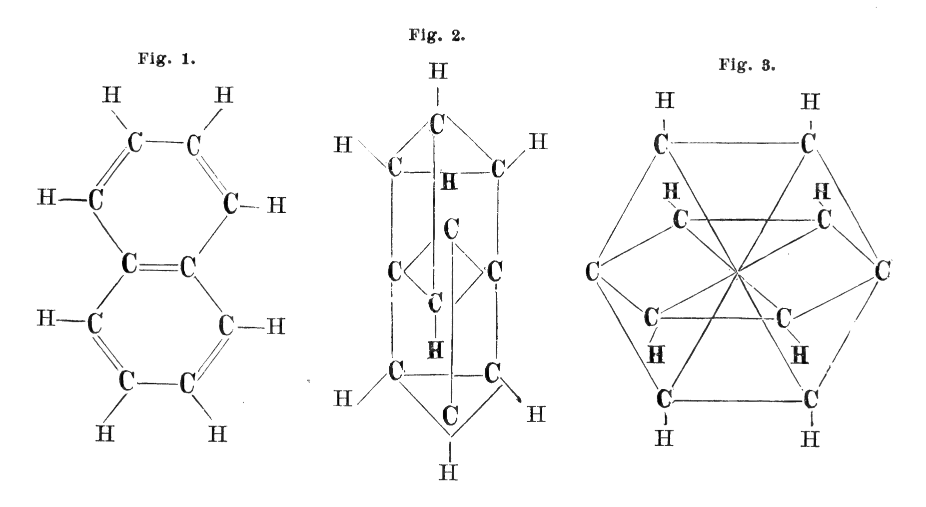
Br

Br

Br

Non più rigorosamente provata è la conclusione di Graebe sulla costituzione dell'acido ftalico. Le belle esperienze di questo esimio chimico dimostrano soltanto essere la naftalina formata da due anelli di benzina, che hanno di comune due atomi di car-

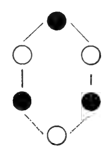
bonio. Ma dal momento in cui da quelle esperienze si voglia tirare oltre alla detta, altra conclusione, o fare una qualsiasi ammissione sui posti reciproci di questi due atomi di carbonio, si entra nel dominio delle pure congetture. Quantunque la supposizione, che questi due atomi di carbonio siano vicini, sembri per ora essere la più semplice [1] (fig. 1) pure essa non è rigorosa-



[1] Non dobbiamo però dimenticare che quest'ammissione resta più semplice, soltanto, ove si ammetta la struttura della benzina espressa dal ben noto schema di Kekulé,



e ove si considerino gli atomi d'idrogeno disposti realmente ai vertici d'un esagono regolare, supposizione del resto del tutto arbitraria; i fatti sinora conosciuti ci autorizzano solo di ritenere giustificato l'esagono quale proiezione, nè esiste ancora in oggi fatto alcuno che invalidi l'ipotesi che emisi nel 1869, cioè che gli atomi d'idrogeno siano disposti in due piani differenti, come sono raffigurati, qui sotto, l'uno dai punti neri, l'altro dai punti bianchi:



In tal ultimo caso (cioè che sia ammessa l'ipotesi dei due piani) dipende

mente dimostrata da alcun risultato sperimentale, e non vi ha fatto conosciuto che si opponga all'ammissione di due altre posizioni possibili, come sono indicate nelle fig. 2 e 3, per l'ultima delle quali due anelli di benzina sono considerati trovarsi tra loro in piani perpendicolari.

Ammettendo per la naftalina una di queste ultime posizioni II e III, quando essa si trasforma in acido ftalico, i due carbossili restano collegati a due atomi di carbonio *non* vicini.

Ma ammesso pure, che la struttura dell'acido ftalico, la costituzione del mesitilene e dell'acido isoftalico e per conseguenza anche quella dell'acido tereftalico siano veramente quelle, che Baeyer e Graebe deducono dai loro lavori, nondimeno non possiamo per ora farne alcuna applicazione nel risolvere il nostro problema pei composti a *sei* atomi di carbonio, non trovandosi questi concatenati con quei derivati più complessi, e non appartenendo l'aggiunta (specialmente se effettuata per mezzo di composti cianici), e ancor meno l'eliminazione di uno o più atomi di carbonio, a quella categoria di metamorfosi semplici, per le quali solo con qualche certezza può ammettersi che l'elemento o gruppo introdotto prenda il posto di quello spostato o viceversa.

---

evidentemente soltanto dalla distanza dei due piani, se il posto 1 sia realmente più distante dal posto 3, o se all'incontro gli stia più vicino di quanto è distante dai posti 2 e 4.

In questo stato di cose mi parve che ogni ulteriore discussione sul problema dei posti, perchè possa avanzare realmente verso la soluzione definitiva, debba essere preceduta da un duplice lavoro sperimentale.

Per primo, a mio avviso, dovrebbe essere fatta una accuratissima revisione di tutti i dati sperimentali, e principalmente anche di quelli, che concernono i derivati più semplici ed immediati della benzina, in quanto che non fu sempre tenuto conto in modo sufficiente del fatto, che non pochi di questi dati rimontano ad un'epoca nella quale si conosceva appena qualche raro esempio di contemporanea formazione di due o più composti isomeri, fatto che oggi all'incontro è riconosciuto succedere quasi di regola.

In secondo luogo credo più che desiderabile, anzi credo costituisca un'indeclinabile necessità, il possedere una nuova soluzione del problema dei posti, indipendente del tutto dalla costituzione dei sunnominati corpi complessi (mesitilene, ecc.), e la di cui dimostrazione non esca dai derivati a sei atomi di carbonio.

È questo duplice lavoro sperimentale, che da più anni ha formato l'oggetto dei miei studi, e benchè intenda ancora proseguirlo per qualche tempo, ho creduto di dovere pubblicare una parte dei risultati sinora ottenuti, stimando poter in tal modo giovare a quelle ricerche, che di preferenza occupano oggi i chimici.

In quanto al primo punto, mi decisi a quel lavoro di revisione (benchè poco sembrasse promettere, riguardo a rinvenire sostanze o reazioni novelle), onde scernere in modo definitivo l'intero materiale dei fatti, connettendo così con sicurezza i corpi delle medesime serie, ed eliminando i dati contradditori. Un altro motivo poi per tal revisione mi veniva dalla necessità di dover fornire il mio Gabinetto d'una raccolta di sostanze destinate alla parte dimostrativa dell'insegnamento. Tale necessità condusse quindi tra le mie mani moltissimi corpi in questione, perchè questi preferibilmente si prestano a tale scopo, inquantochè quasi ogni classe di prodotti organici trova fra essi un suo rappresentante, il quale d'altra parte sta sempre in conosciuto rapporto all'una e medesima sostanza madre, cioè alla benzina. Ma si fu anche sotto altro aspetto che quel lavoro di revisione mi sembrava presentare importanza massima. Come si sa, uno degli

scopi principali della chimica organica d'oggi si è quello di rinvenire le leggi a seconda delle quali le proprietà fisiche e chimiche degli idrocarburi e dei loro derivati si mutano in causa della sostituzione del loro idrogeno con altri elementi o gruppi; e mentrechè nel gruppo dei cosidetti corpi grassi si può già fin d'ora prestabilire con qualche certezza ed in molti casi (almeno entro certi limiti) quei cambiamenti, mancano invece ancora del tutto regole consimili pei corpi aromatici, pei quali anzi è a presumersi l'esistenza di leggi più precise.

Tale difetto, a mio parere, è da attribuirsi principalmente al fatto, che i numerosi dati raccolti non furono ottenuti cogli stessi metodi, cogli stessi istrumenti e dallo stesso esperimentatore, e non possono perciò essere tra loro direttamente confrontati.

Ho quindi posto la massima cura nel determinare i punti di fusione e d'ebollizione, come pure nello stabilire il peso specifico. E d'altra parte l'illustre cristallografo prof. A. Scacchi ha voluto gentilmente assumersi, dietro mia preghiera, lo studio dei rapporti cristallografici di quelle sostanze, che quasi senza eccezione furono ottenute in cristalli di rara bellezza.

Riguardo agli indici di rifrazione, non ho potuto sinora determinarli, per difetto d'un istrumento sufficientemente buono; spero però di supplire tosto o tardi a questa lacuna.

Rispetto poi al punto 2°, — cioè a raggiungere mediante nuove esperienze una nuova soluzione del problema dei posti, che stia del tutto indipendente dalla costituzione degli acidi ftalici; che non richieda ammissione di sorta intorno alla struttura di qualsiasi derivato benzinico; e di cui la dimostrazione non esca dai derivati a sei atomi di carbonio, — il modo più certo credo ancora in oggi, come sempre, essere quello già da me proposto, sette anni or sono, nel mio primo lavoro sullo stesso soggetto [1], e cioè la trasformazione di tre isomeri bisostituiti in derivati trisostituiti, anche questi fra loro isomeri. Credo che a ciò fare, si prestino di preferenza le tre bibromobenzine, presentando queste minori difficoltà nelle esperienze.

Varie sono le vie mediante le quali, partendo da questi composti sì facili a connettersi con quasi tutti i derivati (esacar-

---

[1] *Bulletin de l'Académie Royale de Belgique*, vol. XXIV, pag. 3, e seguenti (Luglio 1867).

bonici) bisostituiti della benzina, può essere raggiunta la voluta soluzione.

Ammessa provata l'uguaglianza dei sei posti d'idrogeno della benzina [1], basta preparare una qualsiasi serie completa di prodotti trisostituiti, a mezzo dei detti tre composti, e studiare i rapporti degli uni verso gli altri, e si otterrà necessariamente una soluzione ineccezionabile. Di fatti, preparando le tre possibili tribromobenzine, partendo sempre dalle benzine bibromurate, e ricercando per ognuna di quelle da quanti e quali di queste possa essere ottenuta; o viceversa indagando per ognuna di queste ultime, a quanti e quali di quelle prime possa dar origine, si avrà sciolto il quesito in modo diretto e definitivo tanto per le bi—, quanto per le tribromobenzine e così pure per tutte le altre sostanze ad esse connesse. E lo dimostra lo specchietto seguente:

1.4	1.3			1.2	
1.3.4	1.3.4	1.3.5	1.2.3	1.2.4 =1.3.4	1.2.3

In modo affatto analogo si fanno possibili *sei* modificazioni differenti della anilina bibromurata e per conseguenza anche sei

---

(1) Vedi la dimostrazione sperimentale, da me data, nel *Giornale di Scienze economiche e naturali*, vol. V, pag. 233, Palermo, 1869.

nitrobibromobenzine, che nel modo espresso dallo schema seguente si riferiscono alle tre possibili bibromobenzine:

1.4	1.3			1.2	
Br, Br		Br, Br			Br, Br
Br, NO_2, Br	NO_2, Br, Br	O_2N, Br, Br	Br, NO_2, Br	NO_2, Br, Br	NO_2, Br, Br
Br, NH_2, Br	NH_2, Br, Br	H_2N, Br, Br	Br, NH_2, Br	HN_2, Br, Br	NH_2, Br, Br

Ne consegue senz'altro che quella modificazione della benzina bibromurata, che è capace di fornire *tutte e tre* le modificazioni della benzina tribromurata, o *tre* derivati mono-nitrici, o che d'altra parte può prendere origine da *tre* aniline bibromurate per sostituzione inversa del residuo NH_2, *possiede necessariamente la posizione* 1,3.

La modificazione 1,2 potrà dare due modificazioni della tribromobenzina, come pure due mononitroderivati, o che potrà risultare da due sole bibromoaniline per sostituzione del residuo d'ammoniaca con H.

La modificazione 1,4 all'incontro potrà risultare *da una sola* anilina bibromurata per introduzione d'idrogeno al posto occupato dal residuo d'ammoniaca, e potrà d'altra parte dar origine ad una sola benzina tribromurata, e ad una sola mononitrobibromobenzina.

Mi sono perciò messo allo studio dettagliato dei prodotti nitrici delle bibromobenzine, preparate dalle tre ben note modificazioni delle nitroaniline; d'altra parte ho cercato di ottenere mediante i più svariati metodi delle aniline bibromurate, ho tras-

formato poi queste per sostituzione del gruppo NH_2, con idrogeno o con bromo in benzine bibromurate o tribromurate ed ottenni così di queste ultime, oltre alle due già conosciute, la terza finora ignota. Essendo poi riescito a preparare la tribromobenzina di Mitscherlich da tutte e tre le bibromobenzine, mentre la nuova mia l'ottenni da due soltanto, e cioè dalla para e meta, e quella di Meyer invece da una sola, e precisamente dalla parabibromobenzina, così ne viene la necessaria conseguenza:

1° che riguardo ai posti degli atomi d'idrogeno sostituiti, la tribromobenzina di Mitscherlich è rappresenta da 1,3,4
la mia 1,2,3
e quella del Meyer 1,3,5

2° che pei prodotti bisostituiti i gruppi sostituenti nei *paraderivati miei* (rappresentati dalla binitrobenzina ordinaria e dalla resorcina) occupano i posti 1,3
nei *metaderivati* (con in testa la pirocatechina) 1,2
e negli *ortoderivati* (cui fa capo l'idrochinone) 1,4

Gli ottenuti risultati complessivi conducono fin d'ora per la maggior parte dei derivati di sostituzione della benzina, dell'anilina e del fenol alla *definitiva* determinazione dei posti [1] la quale si raggiunse sia per la via sopraesposta, sia per altra consimile ed egualmente indipendente da qualsiasi ammissione a priori. Inoltre per il più gran numero di quelle sostanze venne controllata ancor più volte con metodi tra loro del tutto indipendenti. E a tal riguardo si considerarono come specialmente concludenti e di maggior valore, quelle trasformazioni le quali: 1° potevano essere realizzate in modo analogo per tutte e tre le serie, e 2° che permettevano l'inversione, in maniera che un prodotto sostituito trasformato successivamente in una serie di nuovi corpi, poteva dall'ultimo di questi essere riottenuto in quantità quasi teorica e senza che contemporaneamente si generasse un isomero.

Un altro risultato è costituito dal fatto che *non* si ebbero a constatare *trasformazioni molecolari*, le quali in massima, a quanto sembra, non si avverano mai, ove si faccia astrazione dalle reazioni prodotte a temperatura molto elevate o coll'intervento di composti cianici.

---

[1] E in seguito a queste, a delle conseguenze teoriche di grandi interesse; conseguenze su cui ritornerò in altra occasione.

D'altronde fu riconosciuto che per l'azione diretta del cloro, del bromo, del jodio e dell'acido nitrico, ecc., sui derivati monosostituiti, si formano, *quasi senza eccezione*, almeno due, spesso tre o quattro prodotti isomeri. Così a modo d'esempio citerò, che il bromo agendo sul fenol dà *tre* monobromofenoli, se agisce sul toluene fornisce *quattro* monobromotolueni; che l'acido nitrico colla cloro-, bromo-, o jodo-benzina, come pure coll'anilina, genera per cadauna di queste, due nitroderivati isomeri, mentre lo stesso agente colla nitrobenzina, pare, dia tutte e tre le possibili binitrobenzine.

Questa regolare contemporanea formazione di più isomeri nella stessa reazione ha spiegato, e perciò tolte molte contradizioni, dimostrandole figliate da erronee ed inesatte osservazioni.

Finalmente, come era naturale, fu ottenuto gran numero di nuove sostanze (126), in parte interessantissime, di cui alcune poche soltanto qui annovero: una nuova binitrobenzina; una nuova tribromobenzina e derivati di essa; varie bi- e tri-bromoaniline; tetra-, e penta-bromoanilina; nitro-aniline, contenenti del cloro, del bromo, del jodio; varie nuove binitroaniline; diversi bi-, e trinitrofenoli; un gran numero di prodotti di sostituzione del fenol, contenenti oltre ad 1 o 2 gruppi NO_2 ancor più di due atomi di cloro, bromo o jodio; non pochi prodotti di sostituzione delle varie fenilendiammine, delle biossibenzine, e anche a quanto pare, della floroglucina. Sembra inoltre che io abbia ottenuto un tetranitrofenol e suoi derivati.

È naturale che in un simile lavoro continuato per più anni e che ha per oggetto tante sostanze studiate al giorno d'oggi con sì grande predilezione, alcuni dei prodotti ritrovati fossero ottenuti contemporaneamente anche da altri chimici. E benchè mi sarebbe facile trovare la mia priorità delle rispettive scoperte (pel gran numero di ulteriori derivati preparati mediante quegli stessi corpi), credo nullameno opportuno fare esplicita dichiarazione di rinunziarvi del tutto, riservandomi soltanto il diritto di continuare le mie ricerche, lasciando libero però chicchessia di eseguire le stesse esperienze ed i lavori più strettamente ad esse collegati, essendo più che desiderabile, che tutti i fatti che vi si riflettono, siano al più presto possibile ed in modo definitivo spogliati da ogni osservazione erronea.

Prima di passare alla parte descrittiva delle numerose espe-

rienze e sostanze, credo necessario premettere alcuni cenni sui materiali impiegati quali punti di partenza, e sui metodi di preparazione, ecc., aggiungendo per ultimo l'usato metodo per la nomenclatura.

Tutta la *benzina* impiegata è stata ripetutamente cristallizzata, parzialmente rifusa e spremuta, ed infine accuratissimamente rettificata (80°,4). La *nitrobenzina* venne usata soltanto in istato cristalizzabile; fu in parte preparata nel laboratorio stesso, in parte comperata da Trommsdorff in Erfurt. La maggior parte dell'anilina, anch'essa cristalizzabile, provenne dal signor Coupier a Poissy e fu ancora rettificata, usando sempre gli apparecchi di Linnemann.

Clorobenzina pura fu ottenuta per scomposizione della ortocloroanilina, detta ottaedrica, assolutamente pura.

In quanto concerne l'esecuzione delle esperienze stesse, dirò che la maggior parte delle sostanze fu preparata in quantità relativamente assai grande. Queste quantità però furono ottenute per mezzo di molte preparazioni fatte su piccola scala, e ciò per risparmio di solventi, in parte per il motivo di economia ed in parte per il motivo più importante di concentrare in pochissimo solvente un prodotto accessorio, formantesi in quantità piccolissime. In quest'occasione devo ancora specialmente notare, che l'alcool che si riottiene per distillazione dalle soluzioni alcooliche di queste sostanze, tutte più o meno volatili, non dovrà servire se non ad una nuova preparazione del medesimo corpo, e che il suo uso per altre sostanze facilmente condurrebbe a gravi errori.

Nomenclatura. Di fronte alla già accennata confusione di nomenclatura, credo opportuno, di precisare nuovamente il modo di cui farò uso nelle seguenti esposizioni: I prefissi, *orto*, *meta*, *para*, li userò nel loro senso primitivo, senso che introdussi io stesso fin dal 1886 [1] e che da quell'epoca sempre mantenni in tutte le mie pubblicazioni e che fu anche adottato dal Kekulé nel suo trattato [2]. Di modo che, mentre:

---

(1) *Comptes rendus*, vol 63, pag. 564.

(2) In quanto all'origine dei prefissi orto, para e meta, per la serie dell'idrochinone, della resorcina, e della pirocatechina, ricordo che ho scelto i nomi:

1° *ortoderivati* per quei prodotti di sostituzione che il più spesso risultano dall'azione *diretta* dell'elemento sostituente. L'azione del cloro, del bromo, del jodio e dell'acido nitrico sull'anilina, sul fenol, ecc., fornisce

per ORTODERIVATI *devonsi intendere quelle benzine bisostituite, le quali rispetto ai posti dei due atomi o gruppi sostituenti appartengono alla serie cui fa capo l'*IDROCHINONE;

con METADERIVATI *s'esprimono invece i prodotti che colla* PIROCATECHINA *hanno d'identico la posizione relativa dei due atomi d'idrogeno sostituiti;*

e finalmente con PARADERIVATI *si designano quei composti bisostituiti, i quali derivando dalla binitrobenzina ordinaria, appartengono colla* RESORCINA, *rispetto alla posizione dei gruppi sostituenti, alla medesima serie.*

Risulta quindi evidente, che in nessun modo va attribuito ai derivati *orto, meta* e *para* la rispettiva posizione 1 2, 1 3, e 1 4.

Questo modo di vedere, che in seguito ai lavori di Baeyer e Graebe, fu accettato da molti chimici nell'anno 1869, non soltanto non lo ho mai diviso, ma anzi mi ci sono fin d'allora e da solo decisamente dichiarato contrario. Ricordai nella mia pubblicazione dello stesso 1869 [1] come mi era noto una serie di fatti, i quali assolutamente non possono mettersi in accordo con quel modo di vedere.

Il corso di questo lavoro dimostrerà che i miei dubbi d'allora erano pienamente giustificati, inquantochè si ha indubbiamente quale risultato dei miei lavori, che gli *ortoderivati* posseggono all'opposto la posizione 1 4, mentre i miei *paraderivati* hanno quella di 1 3 e quindi i *metaderivati* l'altra 1 2.

Il modo di denominazione proposto poco fa da Fittig, non ho potuto accettarlo, e ciò pel motivo che i passaggi dagli acidi di *sette* o *otto* atomi di carbonio ai derivati benzinici che ne contengono *sei* soltanto, sono per lo meno assai incerti, come già ac-

---

sempre, come prodotti principali, corpi appartenenti a questa serie, benchè spesso accompagnati con quantità più o meno considerevole di derivati che fanno parte di altre serie;

2° *paraderivati* per quelli che corrispondono alla modificazioue della nitroanilina derivante dalla binitrobenzina ordinaria e che porta da molti anni il nome di paranitroanilina;

3° *metaderivati* per la terza serie, e ciò principalmente per evitare il nome di *isoderivati* che avrebbe introdotto nuova confusione nel linguaggio per la ragione che il corpo che si conosceva da molto tempo sotto il nome di isonitrofenol fa parte della prima serie.

[1] Fatti per servire alla determinazione del luogo chimico nelle sostanze aromatiche. *Giornale di scienze economiche e naturali*, Palermo, 1869, vol. V, pag. 233.

cennai sopra [1]. Per questo motivo designerò in questa memoria gli acidi benzoici sostituiti ed i corrispondenti derivati del toluene, coi termini *benzoico*, *salilico*, *dracilico;* denominazioni che non possono lasciare dubbio sulle sostanze di cui è argomento; mentre i prefissi: orto, meta, para si impiegano dalla maggior parte dei chimici con significato del tutto diverso pei derivati a 6 e per quelli a 7 o 8 atomi di carbonio.

Del resto io credo che pei derivati a 6 atomi di carbonio sia ormai già venuto il tempo di abbandonare completamente i prefissi orto, meta e para, e che sia loro da sostituire senz'altro la indicazione diretta della posizione dei gruppi sostituenti. Ciò non fu per altro possibile in questa memoria, inquantochè è precisamente la determinazione di tali posizioni che ne forma l'oggetto; nè quindi ho potuto introdurre come premisi, ciò che io intendeva dedurre dai risultati sperimentali.

Nelle molteplici esperienze fui validamente coadiuvato dai mei successivi assistenti signori ing. Corneliani, e dott. Corbetta ai quali offro perciò ringraziamenti; per quelle parti poi in cui essi concorsero direttamente alla ricerca, mi riservo di farne speciale cenno a suo luogo.

Le tre nitroaniline isomere.

Azione dell'acido nitrico sull'acetanilide — Meta e ortonitroanilina.

La via ordinariamente impiegata, onde preparare la ortonitralina (β-nitranilina di A. W. Hofmann, α-nitranilina di Griess) scoperta da Arppe, consiste, come è noto, nel far agire dell'acido

---

(1) La trasformazione del supposto ortobromofenol (ottenuto per l'azione diretta del bromo sul fenol) trovata da me nel 1867 (*Bullet. de l'Académie Roy. de Belgique*, vol. 24, pag. 155) ha oggi perduto ogni forza di prova dopo che ebbi a trovare, che l'azione del bromo sul fenol invece di un prodotto unico, fornisce all'incontro una miscela di tutte e tre i monobromofenoli isomeri, miscuglio nel quale in condizioni di preparazione apparentemente identiche, prevale talvolta l'uno, talvolta l'altro di questi tre isomeri. Il bromofenol che risulta dalla ortobromoanilina (detta ottaedrica) è cristallizzabile, fonde a 66°,4 e fornisce coll'acido nitrico e secondo le quantità relative il metanitroortobromofenol di Brunck od un binitrobromofenol del punto di fusione 75°,6 descritto da me nel 1865, ed ottenibile anche per l'azione del bromo sul β-binitrofenol di Huebner e Werner.

nitrico concentratissimo sulla acetanilide e nello scomporre successivamente la nitroacetanilide mediante la potassa. Passò però inosservato il fatto, che in questa reazione formasi sempre una miscela di due nitraniline isomere, delle quali la metanitranilina di Zincke, a causa della maggior sua solubilità, si perdette nelle ricristallizzazioni del prodotto, o si distrusse qualche volta, quando il nitroprodotto non fu immediatamente saponificato. Dalla nitroanilina, proveniente da differenti preparazioni, ed una sola volta ricristallizzata, ha potuto separare in via meccanica 3 a 6 per cento di metanitranilina. Si riconosce facilmente la presenza di questa, se si lascia per qualche tempo in un vaso chiuso il prodotto greggio, una sola volta cristallizzato ed asciugato: gli aghi lunghi e fini della metanitroanilina, contenuti nella miscela, si trasformano tosto, in tali circostanze in grosse pagliette, o qualche volta in tavolette ben definite, di color bruno, che facilmente si distinguono dagli aghi assai più chiari della ortonitroanilina. La quantità di metanitroanilina formantesi, cresce colla concentrazione dell'acido nitrico, concentrazione che però non deve superare 1,465 nel peso specifico, altrimenti anche sotto 0° la miscela s'infiamma.

Io raffreddo l'acido nitrico di 1,464-1,465 di densità e libero di ossidi inferiori d'azoto, almeno a 0°, e lo distribuisco in quantità di circa 20 grammi in piccoli bicchieri, circondati da ghiaccio, e introduco indi in una volta per bicchiere 6 grammi di acetanilide previamente polverizzata. Compiutasi la reazione violentissima, si getta il prodotto su ghiaccio pestato, si filtra il più presto possibile, si lava qualche poco con acqua ghiacciata e s'introduce subito il tutto in liscivio concentrato di potassa, impiegato in eccesso. In questo modo riesce facile di trasformare in poche ore un chilogrammo di acetanilide in nitrocomposti. Se indi si introduce questa miscela in un pallone spazioso, e la vi si distilla, facendola traversare da una corrente di vapore acqueo soprascaldato, sinoachè il distillato non passa più rosso arancio, ottiensi pel raffreddamento di quest'ultimo una abbondante cristallizzazione di *metanitroanilina* in bellissimi aghi di color giallo arancio; mentre dalle acque madri se ne può estrarre con etere una seconda quantità inquinata di non lievi traccie di ortonitroanilina [1].

---

[1] D'estate si può far a meno dell'etere, ponendo le acque madri in vasi piuttosto profondi e coperti con carta, e lasciando evaporare spontaneamente. Ogni litro di soluzione da circa un grammo di metanitroanilina, che si libera dalle tracce dell'ortocomposto distillandola nel vapor acqueo.

Principalmente il primo prodotto può facilmente ottenersi in istato di assoluta purezza, col punto di fusione 71°,5 e con tutte le altre proprietà descritte da Zincke.

In una operazione ben riuscita ottengonsi 14 a 15 per cento della acetanilide di metanitroanilina chimicamente pura.

Il residuo della distillazione bollito con acqua e filtrato a caldo coll'imbuto Plantamour, fornisce la *ortonitroanilina*, alla quale facilmente si toglie il colore oscuro, mediante una nuova cristallizzazione dall'acqua bollente, in presenza di una traccia di nero animale, dopo aver previamente neutralizzata l'aderente potassa con acido cloridrico.

L'ortonitroanilina così preparata, cristallizza in grandi laminette, di color giallo-cedrino con un leggiero riflesso azzurro, e fonde a 145°,9.

Paranitroanilina dalla binitrobenzina ordinaria.

La binitrobenzina ottenuta nitrando la nitrobenzina, anche dopo ripetute cristallizzazioni dall'alcool, contiene ancor facilmente piccole quantità di almeno un (1) prodotto isomero. La si purifica nel modo più semplice, mettendola in istato polverizzato in un apparecchio a spostamento e lavandola con alcool tiepido, sino a che il filtrato non si colori più coll'ammoniaca alcoolica. (Del resto anche gli isomeri non producono con questo reagente colorazione di sorta, dovuta invece alla presenza d'un altro corpo). La binitrobenzina così purificata, e che forma sempre il prodotto principale della reazione, possiede in generale le proprietà sinora ammesse, ma fonde ad una temperatura più alta, cioè a 89,°8.

La *paranitroanilina*, preparata con questo prodotto puro, fonde a 109°,9 e dà per ulteriore riduzione la parafenilendiamina di cui a pagina seguente.

---

(1) È assai probabile che in questa reazione si generino simultaneamente ambedue i finora sconosciuti prodotti isomeri. Finora io non ne potei isolare che uno soltanto in istato puro. A ciò però occorre che la nitrobenzina impiegata sia cristallizzabile e purificata con massima diligenza. (Vedi in seguito).

Riduzione della metanitroanilina.

Zincke ([1]), or sono quasi due anni, in occasione della scoperta della metanitroanilina, rese nota l'intenzione di studiarne il prodotto di riduzione e di confrontarlo colla nuova diamidobenzina, descritta poco prima da Griess ([2]). Siccome da quell'epoca nessuna altra pubblicazione su quest'oggetto è venuta alla luce, evidentemente a causa della difficoltà di preparare quantità sufficienti di metanitroanilina, così non ho esitato ad eseguire tale esperimento. La riduzione si fece col solito metodo, con stagno ed acido cloridrico; il prodotto si liberò in soluzione molto diluita dallo stagno mediante l'acido solfidrico, si svaporò indi in una corrente di questo gas, si soprasaturò con potassa, e si estrasse la biamidobenzina formata con etere. Quest'etere lasciò la base con tutte le proprietà indicate da Griess, e si ebbe così la sperimentale conferma della previsione di Zincke come del resto era da aspettarsi. È degno d'essere notato, che il prodotto, se puro (anche impiegandone 30 a 40 grammi), *non* fornisce alcuna traccia di *chinone* nell'ossidazione mediante cromato potassico ed acido solforico diluito. Il cloruro ferrico, agendo sull'idroclorato della base, fornisce facilmente lunghi aghi rosso-bruni del così caratteristico sale dell'azocomposto, descritto da Griess.

Fo osservare a quest'occasione che la binitrobenzina può facilmente essere purificata in modo, che la parabiamidobenzina, preparata per riduzione calma, non produce il più leggero odore di chinone nell'ossidazione; mentre il prodotto ottenuto dalla binitrobenzina ordinaria nelle stesse circostanze, fornisce traccie di chinone, riconoscibile al suo odore caratteristico, come da molto tempo fu già indicato da A. W. Hofmann. (Vedi in seguito).

Azione dell'acido nitrico sulla jodobenzina.

Facendo arrivare mediante una buretta a robinetto un getto fino di jodobenzina pura e secca in acido nitrico, della densità di 1,53 almeno, contenuto in un piccolo bicchiere, posto su legno, ed agitando quindi la miscela, si produce una reazione violentissima;

([1]) Berliner Berichte, 1872, 114.
([2]) *Journal für prakt. Chemie*, vol. III, pag. 143. *Gazz. chim.*, I, pag 261.

la miscela entra in violenta ebollizione, la jodobenzina si scioglie completamente e pochi minuti dopo si separa dal liquido bruno scuro una massa cristallina gialla di consistenza pastosa. Questa massa, raffreddata che sia, posta nell'acqua e triturata, dopo lavata per liberarla dall'acido nitrico, si asciuga, e finalmente si discioglie nell'alcool bollente, filtrando a caldo. Dalla soluzione si separa pel raffreddamento la ortonitrojodobenzina in istato quasi puro, inquinata di leggiere tracce d'una nuova modificazione della nitrojodobenzina, assai più dell'altra solubile nell'alcool. I cristalli, posti in un apparecchio a spostamento e coperti con 10 a 12 strati di carta da filtro, lavandoli con alcool tiepido, sino a che questo passa incoloro, e ricristallizzando il prodotto dall'alcool bollente, ottengonsi piccoli aghi alquanto stiacciati, d'un color giallo verdognolo assai chiaro, dotati di gran lustro quasi adamantino. Essi rappresentano la *ortonitrojodobenzina* in istato di assoluta purezza; fondono a 171°,5 e forniscono per la riduzione, come già trovarono Kekulé ed anche Griess, la jodoanilina ordinaria di Hofmann, la quale, come già provai nel 1866 per diretta trasformazione, corrisponde all'idrochinone.

Le primitive acque madri e le oscure soluzioni alcooliche provenienti dal lavaggio, vengono riunite e concentrate poco alla volta, lasciando di tempo in tempo raffreddare il residuo. Dapprima cristallizzano ancor ripetutamente piccole quantità della or ora descritta nitrojodobenzina, che si elimina filtrando la soluzione a più riprese, la quale quando ha raggiunto un grado di concentrazione assai maggiore, fornisce una abbondante cristallizzazione d'un altro prodotto, che, pel suo aspetto, si distingue già facilmente dal precedente: aghi della lunghezza di 5 o più centimetri, di color giallo arancio molto intenso, facilmente solubili in alcool leggermente caldo. Dalle ultime acque madri risulta un prodotto oleoso, che rappresenta principalmente lo stesso prodotto inquinato d'una piccola quantità di jodobenzina inalterata, dalla quale lo si separa facilmente, raffreddando la miscela con ghiaccio e spremendola fra carta. La ricristallizzazione dell'alcool caldo fornisce la *metanitrojodobenzina*, sinora sconosciuta, in magnifici aghi lunghi e piatti, di vivissimo color giallo cetrino, che fondono a 49°,4 e che nell'etere sono solubilissimi. Possiedono un leggiero odore gradevole, e possono essere sublimati senza subire alterazione, se scaldate con riguardo.

Da un chilogrammo di jodobenzina purissima, nitrata nel so-

pradescritto modo in piccole quantità alla volta, risultarono 380 grammi di metajodobenzina chimicamente pura, e circa 60 grammi d'una miscela dello stesso composto e del precedente, il quale ultimo fu ottenuto in quantità quasi uguale a quella richiesta dalla teoria.

Non sono sinora pervenuto, per quanta cura io vi abbia impiegato, a ridurre in modo liscio la metajodobenzina, inquantochè ottenni sempre nella riduzione, come prodotto principale, della anilina contenente soltanto quantità relativamente assai piccole della metajodoanilina. Per la trasformazione di tale miscela in nitrati, e trattamento successivo con acido nitroso ed acido jodidrico, risultava essenzialmente jodobenzina, e soltanto poca *metabijodobenzina*. Questa può esserne separata per distillazione; è incolora, cristallizza facilmente e possiede un punto d'ebollizione più *alto* di quelli delle orto- e para-bijodobenzina.

Binitrojodobenzina dall'ortonitrojodobenzina.

Introducendo la *ortonitrojodobenzina* in una miscela di acido nitrico ed acido solforico fumanti, e riscaldando il tutto per qualche ora sul bagnomaria, il nitroderivato si trasforma in binitrojodobenzina, la quale si separa in istato cristallino, se si versa il tutto nell'acqua. La sua purificazione non offre alcuna difficoltà, essendo pochissimo solubile nell'alcool freddo e all'incontro molto solubile nel caldo, da cui cristallizza in piccole tavolette d'un giallo molto puro. Per spontanea evaporazione della sua soluzione in una miscela di alcool ed etere, ottengonsi cristalli di più centimetri di diametro, e cioè grandi prismi e tavole, perfettamente trasparenti d'un giallo un poco più carico. Il suo punto di fusione si trova a 88°,5. [Merita sia notato che in questa reazione non formasi alcuna traccia d'un altro prodotto isomero; e che similmente la ortonitrobromobenzina *pura* sotto l'influenza della miscela nitrante, fornisce anch'essa un solo prodotto binitrico, non portando differenza se si opera a caldo o a freddo (1)]. La binitro-

(1) La contradditoria asserzione di Zincke proverrà evidentemente dal fatto che la ortonitrobromobenzina impiegata non era completamente liberata dal corrispondente metaderivato, il quale si elimina *molto più difficilmente* di quanto in generale si crede. Questi due prodotti sostituiti si distinguono facilmente pel loro comportamento verso l'acido solforico fumante. Mentre la metanitrobromobenzina si discioglie quasi istantaneamente, se messa in

jodobenzina descritta, riscaldata per più tempo con una soluzione *diluita* di potassa, si trasforma completamente nel binitrofenato potassico ordinario, dando nello stesso tempo joduro di potassio. Riscaldata coll'ammoniaca [1] alcoolica, fornisce la binitroanilina ordinaria. Questa fu riconosciuta per la sua forma cristallina, per il suo punto di fusione e per le sue trasformazioni in nitrofenilendiamina e in binitrobenzina, le quali ambedue furono da essa preparate in quantità relativamente grandi.

La trasformazione di questa binitrojodobenzina in binitrofenol ordinario per sostituzione del jodio col residuo OH, mette in chiaro la costituzione del composto. Contiene i due gruppi NO_2 fra di loro nella posizione *para* (resorcina, binitrobenzina) trovandosi il jodio verso l'una di esse nella posizione *orto* (idrochinone), e verso l'altro nella posizione meta, ossia in quella della pirocatechina. Il derivato possiede adunque la struttura 1, 2, 4, qualunque sia l'interpretazione si voglia dare a orto, meta e para. Dimostrerò in seguito, che la relativa formula si è la seguente:

NO_2

NO_2

I

contatto col suo peso di acido solforico fumante e dà una soluzione rossa-arancio, l'orto-derivato all'incontro è quasi insolubile in quell'acido e la miscela resta perfettamente incolora. Queste differenze offrono un facile mezzo di riconoscere nell'ortonitrobromobenzina le più lievi traccie del metaderivato, inquantochè messa la miscela nell'acido solforico fumante esse traccie del metacomposto si manifestano quali piccole zone colorate in arancio che investono tutti quei cristalli che le contenevano.

[1] È da osservarsi che i tre corrispondenti composti:

binitroclorobenzina,	fondente a	53°,4
binitrobromobenzina	„	75°,3
e binitrojodobenzina	„	88°,5

presentano notevoli differenze per la facilità colla quale subiscono doppie scomposizioni per sostituzione dell'elemento alogeno. Mentre la binitroclorobenzina in contatto dell'ammoniaca alcoolica nelle condizioni ordinarie di temperatura e di pressione, già in sole 24 ore completamente si trasforma in binitroanilina, il composto bromurato richiede più di 8 giorni, e il jodurato dopo molti mesi di contatto trovasi ancor in parte inalterato. Ciò dipende in parte evidentemente dalla solubilità assai differente di questi prodotti; in parte proviene dalla composizione loro.

Binitrojodobenzina dalla metanitrojodobenzina.

Trattando la *metanitrojodobenzina* allo stesso modo or ora descritto per l'ortoderivato, risulta quale prodotto principale una binitrojodobenzina identica alla precedente, mentre nelle ultime acque-madri alcooliche si rinviene un prodotto più solubile di colore giallo-arancio, che si purifica mediante cristallizzazioni sistematiche dall'alcool.

L'identità del prodotto principale con quello ottenuto dalla ortonitrojodobenzina, si constatò pel punto di fusione di 88 ,5, per la forma cristallina e per le trasformazioni in binitrofenol, in binitroanilina, nitrofenilendiamina e binitrobenzina.

Altra binitrojodobenzina dalla metanitrojodobenzina.

Il secondo prodotto, che si forma solamente in piccola quantità (6 a 7 $^0/_0$), dopo la sua purificazione si presenta sotto forma di magnifiche tavolette rombiche di color arancio carico, di gran splendore, trasparenti e fondentisi a 113°,7. Nell'alcool sono assai più solubili del prodotto precedente, ed ottengonsi specialmente belle, raffreddando lentamente la soluzione alcoolica. Sono solubilissime anche nell'etere. Si disciolgono, senza subir alterazione, negli acidi solforico e nitrico fumanti, e disciolte e riscaldate sino all'ebollizione si precipitano ancor *inalterate* per l'azione dell'acqua.

Il composto deve essere considerato come il joduro del β-binitrofenol, descritto di recente da Huebner e Werner [1].

Nuova binitroanilina, corrispondente all'ultima binitrojodobenzina.

L'ultima descritta binitrojodobenzina (del punto di fusione 113°,7) riscaldata con ammoniaca alcoolica concentratissima in tubi chiusi da 170° a 180°, si trasforma in una nuova modificazione della binitroanilina, che si trova cristallizzata nel tubo dopo il raffreddamento, sotto forma di lunghi aghi di color giallo intenso. Un'unica cristallizzazione dall'alcool bollente dà un prodotto chimicamente puro. Si distingue dalla ordinaria binitroanilina, oltre che per la forma cristallina e pel colore più intenso, essen

(1) *Ann. Chem. Pharm.*, vol. 167, pag. 89.

zialmente anche per essere assai più solubile nell'alcool caldo. Essa fonda a 137°,8. Per mezzo d'una lenta sublimazione ottengonsi piccole pagliette lucenti, riflettenti i colori dell'iride.

La grande stabilità che presenta il composto contro l'azione del nitrito d'etile, m'ha impedito di trasformarlo in binitrobenzina; che quest'ultima poi debba essere identica all'ordinaria, segue del resto dal fatto, che la binitrojodobenzina impiegata, dopo la sua riduzione per la sostituzione inversa del jodio, fornisce parabiamidobenzina, del tutto identica a quella risultante dalla binitrobenzina ordinaria. L'esistenza di due binitroaniline, come di due binitrojodobenzine, ecc., contenenti i due gruppi NO_2 nella stessa posizione para, costituisce inconfutabile prova che i paraderivati miei non possono avere la posizione 1,4.

Per questo motivo e per altri, di cui si dirà in appresso, la sua costituzione è espressa dallo schema seguente:

NO_2 NO_2
NH_2

Sul β-binitrofenol di Hübner e Werner.

Già nel 1867 osservai la formazione di questa sostanza ed alla fine dell'estate dello stesso anno la presi a studiare assieme al dott. Iansen nel laboratorio di Kekulé a Gand, di modo che in occasione della riunione dei naturalisti a Francoforte, potei distribuire ad alcuni miei colleghi quantità notevoli dei sali potassico, sodico, baritico, e di due d'argento. La pubblicazione dei risultati di queste esperienze, come pure quella d'una ricerca fatta in comune con B. Radziszewsky (sulla tirosina ed un suo isomero) erano state rimesse al terminare delle vacanze dell'Accademia di Bruxelles; nè più si fecero a causa del mio traslocamento a Palermo.

Senza voler con ciò reclamare la priorità, accenno qui soltanto quanto può servire a complemento delle esperienze di Hübner.

Da principio ho diviso meccanicamente il miscuglio dei sali potassici, composto di aghi gialli, sottili e lunghi, e di pagliette color azzurro d'acciaio; ciò riescì facilmente esponendo per qualche

tempo i sali misti ai raggi solari, per effetto dei quali si riduce in polvere il binitrofenato potassico ordinario. Il composto azzurro non ancor puro diede, per la ricristallizzazione, dei prismi molto lunghi e grossi di tinta azzurrognola e che trasformaronsi per ripetute cristallizzazioni con aggiunta di carbon animale, negli aghi piatti di color rosso descritti da Huebner. Venuto così in possesso di un sale perfettamente puro, per la separazione mi sono giovato al pari di Huebner, dei sali baritici, colla differenza però che li preparai aggiungendo cloruro di bario in quantità insufficiente alla soluzione bollente della miscela dei sali patassici e filtrando prima di completo raffreddamento. L'acido ottenuto dal sale di argento fonde a 63°,9. Per l'acido che facilmente può essere sublimato e pei sali di potassio, di sodio, di bario, ho trovato le stesse proprietà descritte da Huebner; in quanto ai sali di argento ne ottenni due diversi; l'uno

$$C_6H_3(NO_2)_2OAg + 2H_2O$$

in lunghi aghi di color rosso-rame oscuro e di magnifico splendore metallico, il quale sale si ottiene ove la soluzione sia molto allungata e la cristallizzazione non incominci che a temperatura bassa; l'altro

$$C_6H_3(NO_2)_2OAg + H_2O$$

invece in forma di pagliette e aghi stiacciati di color bruno, vivamente lucenti e con riflesso azzurrognolo, e se non troppo grossi, trasparenti e di color rosso-sangue a luce trasmessa. Tale sale risulta quando la soluzione sia concentratissima e perciò la cristallizzazione si effettui a temperatura poco al disotto del punto d'ebollizione del liquido.

Questi due sali possono facilmente essere tramutati l'uno nell'altro; ed il primo, riscaldato per qualche tempo a 100° prende il colore e lo splendore del secondo, conservando però la forma dei suoi cristalli.

L'acqua di cristallizzazione non può essere determinata in via diretta, inquantochè i sali perdono già a 50° una piccola quantità di acido. Si dedussero le date formule dalle determinazioni dell'argento nei sali.

L'*etere metilico* di questo binitrofenol ossia il β-binitroanisol, s'ottiene facilmente trattando i sali argentici a freddo con del

joduro metilico, in presenza di etere puro e specialmente esente di alcool. Purificato per ripetute cristallizzazioni dell'alcool bollente, esso si presenta sotto forma di lunghi aghi alquanto stiacciati e incolori; può essere facilmente sublimato e si distingue dal binitroanisol ordinario per il suo più elevato punto di fusione 115°,8, succedendo, come è noto. il contrario per gli acidi.

Già la potassa acquosa, se bollente, saponifica tosto questo etere e riproduce il β-binitrofenato potassico.

Riscaldando l'anisol con ammoniaca alcoolica in tubi chiusi per alcune ore a 120–130°, si trasforma completamente in una binitroanilina, fondente a 137°,8 e del tutto identica con quella descritta a pag. 137.

Il binitrofenol contiene per conseguenza i due gruppi NO_2 fra di loro nella stessa posizione para della binitrobenzina ordinaria e la sua costituzione s'esprime con uno dei due schemi:

NO_2 NO_2 OH o NO_2 NO_2 OH

dei quali più tardi si dimostrerà il primo essere il vero. (Vedi anche binitrobenzine isomere).

Specchietto di paragone dei punti di fusione.

Binitrofenol ordinario	113°,5	β-binitrofenol (dal sale di argento)		63°,9
„ anisol	87°,4	β „	anisol	115°,8
„ anilina	177°.5	β „	anilina	137°,8
„ jodobenzol	88°,5	β „	jodobenzina	113°,7

Il β-binitrofenol sotto l'influenza del cloro si trasforma facilmente nel binitroortoclorofenol di Dubois; riscaldato leggermente con bromo fornisce il binitroortobromofenol descritto da me (identico col nitrobromometanitrofenol), e con jodio ed acido iodico in soluzione potassica produce il corrispondente binitroortojodofenol, che si distingue per la grande bellezza dei suoi sali, che più avanti si trovano descritti.

Azione del bromo sulle monobromoaniline.

Mi parve desiderabile il confrontare i prodotti risultanti dall'azione del bromo in eccesso sulle tre modificazioni dell'anilina monobromurata. Disciolsi le monobromoaniline in un eccesso di acido cloridrico, e feci passare lentamente mediante aspiratore attraverso la soluzione, una corrente di aria satura di bromo, sino a che non ebbe più luogo assorbimento di questo. In ognuna delle tre esperienze si formò, anche in soluzioni molto diluite, un copioso precipitato cristallino, il quale, compiuta la reazione, venne raccolto sopra filtro, lavato, asciugato, ed in fine purificato con ripetute cristallizzazioni dall'alcool.

L'*ortobromoanilina* (monobromoanilina detta ottaedrica) fondente a 66°,4 fornisce in tal modo tribromoanilina ordinaria del punto di fusione 118°.

La *metabromoanilina* si comporta nello stesso modo, e la risultante tribromoanilina è assolutamente identica alla precedente.

A meglio definire l'identità loro, ne preparai le due corrispondenti benzine tribromurate, e trovai i punti di fusione identici e precisamente 119°,6 e 119°,6.

Dalla *parabromoanilina* all'incontro, nelle medesime circostanze, risulta un prodotto totalmente differente dai due precedenti. Innanzi tutto il precipitato che si forma e molto più voluminoso e di un aspetto fioccoso. All'analisi poi constatai contenere questo prodotto *quattro* atomi di bromo in sostituzione di altrettanti di idrogeno dell'anilina, e che perciò rappresenta una delle tre tetrabromoaniline sconosciute. Facendola ripetutamente cristallizzare dall'alcool contenente un po' di toluene, la si ottiene perfettamente incolora sotto forma di lunghi aghi a splendore setaceo, aghi che fondono a 115°,3. Riscaldati con cura e in piccole quantità sublimano senza subire scomposizione, e risultano in tal modo aghi o prismi trasparenti di aspetto vitreo, che possiedono lo stesso punto di fusione. Lo stesso prodotto prende origine, facendo agire il bromo in eccesso sull'idroclorato nella amidoortobibromobenzina. (Vedi bibromoaniline). La sua costituzione è data da:

Br
NH_2
Br Br
Br

Tetrabromoanilina e nitrito d'etile.

Introducendo poco a poco la tetrabromoanilina or ora descritta in una miscela tiepida di alcool assoluto e di alcool saturo di acido nitroso, avviene un'elevazione di temperatura e svolgimento di azoto mentre il prodotto si discioglie. Dalla soluzione abbandonata a sè, si separano ben tosto dei cristalli aghiformi più o meno colorati e in quantità tale che il tutto si trasforma in una massa pastosa. A questa si addiziona un altro poco di nitrito di etile e la si riscalda qualche tempo sul bagnomaria, avendo connesso il pallone con un refrigerante a riflusso. Il prodotto poi completamente raffreddato, si raccoglie su filtro, si lava con un po' di alcool ed asciugato lo si sottopone alla distillazione. Bolle in modo assai costante verso 329° (non corretto): è pochissimo solubile nell'alcool, dal quale si separa in lunghi aghi incolori, dotati di un lustro di raso, e fondentisi a 97°,2.

Uno studio comparativo della tetrabromobenzina così ottenuta con quella preparata da A. Mayer mediante l'azione del pentabromuro di fosforo sul fenol tribromurato ordinario, dimostrò la perfetta identità di ambedue, che si confermò inoltre per le proprietà dei loro nitroderivati. Essa è:

Br
Br Br
Br

Esperienze per mettere in evidenza la costituzione della bibromoanilina ordinaria.

Riguardo alla costituzione della bibromoanilina ordinaria, ho fatto le esperienze seguenti:

Preparai la *ortobromoacetanilide*, facendo agire un eccesso di cloruro di acetile sulla ortomonobromoanilina (detta ottaedrica) allo stato di perfetta purezza, lavai il prodotto con acqua e lo cristallizzai dall'alcool. Ottengonsi in tal modo grandi prismi a molte faccie, di aspetto vitreo, qualche volta perfettamente trasparenti ed incolori, qualche volta all'incontro parzialmente o del

tutto opachi e bianchi e presentanti nell'ultimo caso un riflesso madreperlaceo. Essi sono moderatamente solubili nell'alcool assoluto e risultano di rara bellezza se ottenuti per spontanea evaporazione di questo solvente. Quasi insolubili nell'acqua fredda, sono pochissimo solubili nella bollente, e fondono a 165°,4.

Benchè non dubitassi che questo prodotto, trattato con bromo, doveva fornire la bibromoanilina (ovvero il composto acetilico di questa) che prende origine dall'azione del bromo sulla acetanilide, ho non di meno eseguita l'esperienza diretta. Posi la ortobromoacetanilide (1 mol.) in polvere finissima nell'acqua e feci aspirare il bromo (1 mol.) mediante una corrente d'aria attraverso la miscela. Il prodotto saponificato e sottoposto a distillazione nel vapor acqueo, fornì in effetto bibromoanilina ordinaria fondente a 79°,4.

Una parte di questa fu scomposta con nitrito d'etile e diede parabibromobenzina bollente a 219°,4, e che sotto l'influenza dell'acido nitrico fornì i due mononitroderivati caratteristici fondenti rispettivamente a 61°,6 e a 82°,6.

L'altra parte, disciolta in acido cloridrico, e trattata con eccesso di bromo, fornì tribromoanilina ordinaria fondente a 118° e trasformantesi sotto l'azione del nitrito d'etile in tribromobenzina del punto di fusione di 119°,6.

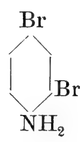
Resta perciò perfettamente provata l'identità della bibromoanilina in questione colla bibromoanilina ordinaria.

Metabromoacetanilide. Dalla *metabromoanilina* (γ bromoanilina di Huebner e Alsberg) per trattamento con grand'eccesso di cloruro di acetile, risulta sotto spontaneo riscaldamento una massa bianca, che polverizzata, lavata con acqua ed asciugata si purifica per cristallizzazione dall'alcool. Ottengonsi così degli aghi piatti, lunghi 4 a 5 cm., perfettamente incolori, trasparenti e di un bellissimo lustro di raso. Il loro punto di fusione si trova a 99°, si disciolgono nell'alcool più facilmente del corrispondente ortoderivato.

Trattando la *metabromoacetanilide* (1 mol.) sott'acqua con bromo (1 mol.), saponificando il prodotto, e distillando mediante corrente di vapor acqueo, si ottiene bibromoanilina del tutto somigliante all'ordinaria. È inquinata da una piccolissima quantità di un altro prodotto, a quanto pare suo isomero; lo si elimina facilmente mediante una sola cristallizzazione dall'alcool, rimanendo esso nelle acque madri. La bibromoanilina così purificata fondevasi

a 79°,4; fornì, con eccesso di bromo, tribromoanilina ordinaria; col nitrito d'etile parabibromobenzina (1).

Per conseguenza non si può muovere dubbio di sorta sulla identità di questa bibromoanilina colla ordinaria; e questa contiene quindi i due atomi di bromo nella posizione para (resorcina), e il residuo NH_2 verso un bromo nella posizione orto (idrochinone), e verso l'altro nella meta (pirocatechina). Appartiene perciò nella serie dei derivati 1,2,4, e come sarà in seguito dimostrato, possiede la formola:



Le tre bibromobenzine isomere.

Un accurato studio delle tre bibromobenzine isomere presentava per il mio scopo e pei sopraesposti motivi una importanza speciale. Diedi quindi particolare cura ad impiegare, per la preparazione loro, dei metodi i quali, per quanto possibile, evitassero la simultanea formazione di due di esse, e riuscissero nello stesso tempo atti a concatenarle colle tre serie di derivati bisostituiti. Quando intrapresi questo lavoro, ben poco era conosciuto sugli isomeri della bibromobenzina solida. Griess accenna occasionalmente (2) che dalla binitrobenzina, mediante successive trasformazioni in paranitroanilina, paranitrobromobenzina, parabromoanilina e scomposizione del perbromuro del composto diazotato, ottenuto da quest'ultima, risulta una bibromobenzina liquida, distinta dalla ordinaria, ma non ne precisa maggiormente le sue proprietà.

D'altro canto osservava Riese (3) che nella preparazione della ordinaria bibromobenzina (mediante prolungata ebollizione di benzina con grande eccesso di bromo) formavasi, contemporaneamente a questa, una seconda in piccola quantità liquida, a temperatura ordinaria, solidificabile sotto 0°, e bollente a 212°.

---

(1) Rispetto alla tribromobenzina risultante da questa bibromoanilina vedi tribromobenzine.

(2) *Jahresber.*, 1867, pag. 609.

(3) Chem. Gesellsch., Berlin. Berichte, 1869, pag. 61.

Se questa sia identica a quella di Griess, o ad essa soltanto isomera, non fu fino ad oggi constatato. Era riservato alle ricerche di Meyer e Stueber (1), pubblicate soltanto nel decorso anno, di far conoscere con certezza tutte e tre le modificazioni della bibromobenzina. Essi ottennero, come è noto, dalla bibromoanilina una bibromobenzina liquida, che riconobbero decisamente distinta dal composto del Riese. Credo opportuno di riassumere le risultanze di quel lavoro, dando la stessa tabella, pubblicata da quei chimici:

Bibromobenzine	Punto di fusione	Punto di ebollizione	Comportamento coll'acido nitrico	Derivati mononitrici
di Couper (1,4)	+ 89	219°	Si scioglie col riscaldamento	pagliette o aghi stiacciati, fondenti a 84°
di Riese (probabilmente 1,2)	— 1	213 a 215 (corretto, Riese)	Si scioglie per riscaldam. proprio spontaneo	aghi sottili fondenti a 58°
di V. Meyer e O. Stueber (probabilmente 1,3)	a — 28° ancora liquida	circa 215° (non corretto)	Si scioglie col riscaldamento	aghi fondenti a 60°-61°

Siccome non venne provato quale di queste bibromobenzine liquide sia identica a quella di Griess, così manca per ambe, cioè tanto per quella di Riese quanto per l'altra di Meyer, ogni dato per stabilire la loro costituzione, o meglio i loro rapporti colle tre serie di benzine bisostituite. Inoltre i metodi impiegati da Riese e Mayer non offrono sufficiente garanzia della purezza dei descritti composti, potendosi difficilmente comprendere, come la bibromobenzina del Riese potè essere liberata dalla bibromobenzina solida soltanto mediante raffreddamento, fusione parziale, ecc. Pari difficoltà si riscontrano nella purificazione del composto del Meyer, essendo assai difficile procurarsi la bibromoanilina in istato puro, libera di tribromoanilina. Questa di fatti fornirebbe della tribromobenzina, che essendo assai volatile già sotto a 100°, non potrebbe mai completamente essere eliminata dal prodotto mediante distillazione frazionata. Finalmente ignorasi affatto se

(1) Chem. Gesellsch., Berlin. Berichte, 1872, pag. 52.

la bibromoanilina ordinaria sia un prodotto unico e contenga o meno un isomero.

Metodi corrispondenti alle condizioni suespresse, se ne offrivano due. Era da attendersi che le tre biossibenzine isomere, trattate col perbromuro di fosforo, dessero le corrispondenti bibromobenzine; inoltre era da presumersi di ottenere gli stessi composti anche per conosciute trasformazioni, dalla tre modificazioni della nitroanilina. Ambedue questi metodi sempre in condizioni convenientemente scelte, dovevano fornire prodotti puri e esenti da isomeri; ambedue concatenare questi prodotti colle tre serie.

Ho dunque incominciato il mio lavoro, ricorrendo ad ambedue questi metodi, ma siccome le esperienze preliminari mi mostrarono richiedere il primo di loro quantità ingenti di materiali costosissimi, così ben tosto ho creduto di abbandonarlo, se anche teoricamente fosse il più interessante. Ho perciò seguito principalmente il metodo secondo, che infatto senza offrire troppe dificoltà, dà prodotti di purezza assoluta.

Per non dilungarmi troppo riunisco in uno il metodo di preparazione seguito per tutti e tre i composti.

Incominciai a preparare le tre nitrobromobenzine pure per successive trasformazioni delle tre nitroaniline in nitrati, in composti diazotati e nei rispettivi perbromuri, e questi ultimi li scomposi con alcool. I prodotti li distillai col vapor acqueo e li purificai con ripetute cristallizzazioni dall'alcool. Ottenni:

dalla ortonitroanilina la ortonitrobromobenzina fusibile a 125°,5
„ paranitroanilina la paranitrobromobenzina „ „ 56°,4
„ metanitroanilina la metanitrobromobenzina „ „ 43°,1

Questi composti furono, come al solito, ridotti con stagno ed acido cloridrico, e dopo aver aggiunto alle risultanti soluzioni un eccesso di potassa, si distillarono le basi mediante il vapore acqueo. (Noterò a quest'occasione che anche la parabromoanilina può facilmente ottenersi in cristalli, se essa si raffredda per mezzo di neve).

Le basi si trasformarono in nitrati e questi allo stato di polvese finissima e sospesi nell'acqua contenente dell'acido nitrico. si trattarono con acido nitroso, impiegandolo in eccesso. Alle risultanti soluzioni, dopo averle convenientemente diluite si aggiungeva del bromo disciolto in bromuro di potassio (nelle quantità

teoriche); si raccolsero dopo 12 ore i risultanti precipitati cristallini e si asciugarono su mattoni dopo averli lavati con acqua.

Questi perbromuri puri si polverizzarono, il che può eseguirsi senza correre rischio di sorta, mentre essi all'incontro si scompongono istantaneamente, se vengono triturati con carbonato di soda.

La scomposizione dei perbromuri si effettuava per l'*ortoderivato* mediante l'alcool assoluto; per le due isomere invece questo trattamento non era accettabile, non conducendo a prodotti puri, inquantochè l'azione del bromo e dell'acido bromidrico sull'alcool e sulla aldeide formantesi, genera dei composti irritanti oleosi con alto punto d'ebollizione, i quali non possono completamente essere eliminati per mezzo di distillazioni frazionate, quand'anche molte volte ripetute. Per tal motivo dovetti ricorrere alla distillazione con carbonato di soda. Questa operazione riusciva abbastanza difficile per la circostanza che i perbromuri, se puri e secchi, non possono essere mescolati col carbonato alcalino, senza agire istantaneamente su questo, il che sempre causa la perdita totale della sostanza. A questo inconveniente si ovvia nel miglior modo, riempiendo a metà di carbonato di soda in polvere una storta tubulata, previamente connessa ad un lunghissimo refrigerante, ed aggiungendovi in una volta sola e nel modo più pronto possibile il perbromuro polverizzato, e con altrettanta prontezza ricoprendo questo con un po' d'altro carbonato e chiudendo la storta ermeticamente col già predisposto turacciolo. Agitando ora la storta, onde produrre la mescolanza dei due corpi, si produce istantaneamente una violenta reazione che fa distillare, senz'altro esterno riscaldamento, più di metà del prodotto ottenibile. Cessata questa reazione si riscalda la storta grado a grado e assai forte in fine, sino a che non passano gocciole oleose.

I prodotti risultanti vengono lavati con potassa onde liberarli dal bromo libero e dalle piccole quantità di fenoli bromurati formatisi; indi si distillano con vapore acqueo, e finalmente si frazionano dopo averli asciugati coll'anidride fosforica.

Ortobibromobenzina (1,4). Dalla ortobromoanilina risultò in questo modo la bibromobenzina solida ordinaria, descritta dal Couper.

Il composto è bianchissimo, fonde a 89°,3 e bolle a 218°,6 sotto 757,66 mm. a 17°,7, o a 218,3-218°,4 sotto 747,22 mm. a 21°,3 (ove però: 1° la colonna di mercurio del termometro si trovi

per tutta la sua lunghezza immersa nel vapore; 2° il collo del pallone abbia almeno 2 $^1/_2$ c. di diametro; 3° s'impieghi da 50 a 60 cc. di sostanza; e 4° il termometro segni per l'acqua 99°,9 sotto 760 mm. a 0°, e pel benzoato etilico puro 212°,05 sotto 753,60 mm. a 15°,4) (1).

---

(1) *La determinazione esatta dei punti di ebollizione* di composti bollenti ad alta temperatura, è di gran lunga più difficile di quanto generalmente si ritiene. Siccome mi riservo di ritornare prossimamente su questo argomento, così mi limito per ora di indicare soltanto ciò che è indispensabile per giudicare ed usare i punti di ebollizione dati in questa memoria. Prescindendo che è assolutamente impossibile di procacciarsi oggidì dei termometri esatti per le alte temperature; anche usando d'uno stesso termometro, non si riuscirà mai ad avere la stessa temperatura, ove non si ripeta l'esperienza sotto condizioni assolutamente identiche. Ammesso che la sostanza da studiarsi, essendo chimicamente pura, possegga perciò, sotto una data pressione, invariabile punto d'ebollizione, e che inoltre l'intera colonna di mercurio stia tutta nel vapore, si avrà primieramente un punto di ebollizione troppo basso, se si impiegano dei piccoli palloni di vetro come d'ordinario si usano in simili esperienze; ciò che facilmente si constata ove si esamini due volte la medesima sostanza; la prima volta giovandosi di quantità relativamente grande ed impiegando l'apparecchio di Regnault, la seconda ricorrendo ai soliti piccoli palloni di vetro. Così pure gli apparecchi di Linneman (per quanto si dimostrino eccellenti per la purificazione e pel giudizio sullo stato di purezza dei preparati) tuttavia essi non danno esatte risultanze, perchè di troppo piccolo diametro. Appena quando la colonna dei vapori che circonda il termometro avrà un diametro che ecceda i *due* centimetri, allora soltanto la osservata temperatura si avvicinerà di circa 0°,2 a quella che si otterrà impiegando l'apparecchio di Regnault.

Per tanto preparai dei palloni speciali, che avendo una bolla della capacità di 50 a 70 cc., possedevano un collo della lunghezza di 20 c. all'incirca e del diametro 2 $^1/_2$ c., e muniti a circa 6 c. dalla bocca di un tubo inclinato. Ponendo nel pallone un'abbondante quantità di rete di platino, previamente arroventata; e introducendo nella parte inferiore del collo una bacinella di rete di platino suggerita dal Linnemann; e circondando inoltre tutto il collo del pallone (eccettuato il solo punto ove andrà a cadere la temperatura cercata) con più strati di carta; e finalmente ponendo tra il pallone e l'osservatore una grande lastra di vetro, onde evitare corrente d'aria, si ottengono dati i quali non solo si accordano tra loro, ma anche si accordano rigorosamente con quelli ottenuti coll'apparecchio di Regnault, e usando di grande quantità di sostanza. Per osservazioni rigorose è indeclinabilmente necessario giovarsi del cannocchiale.

Tutti i punti d'ebollizione citati in questa memoria si ottennero coll'anzidetto modo, e in tutti quei casi ove non è fatta speciale avvertenza, s'impiegarono circa 50 cc. di sostanza, benchè possansi raggiungere dati ugualmente esatti con quantità anche d'assai minori.

Il composto si sublima già a temperatura ordinaria, se anche lentissimamente, formando dei cristalli splendidissimi e rifrangenti potentemente la luce. Ha odore peculiare, che ricorda lontanamente quello della Mentha aquatica. Si scioglie con difficoltà nell'alcool freddo, in assai maggior proporzione nel caldo e nell'etere, e cristallizza specialmente da una miscela di alcool ed etere per evaporazione spontanea in cristalli assai bene sviluppati. L'acido nitrico della densità di 1,54 scioglie lentamente la sostanza, se polverizzata, già a temperatura ordinaria; con più rapidità a leggiero calore, trasformandola sì nell'uno che nell'altro caso, nella nota mononitro-ortobibromobenzina fondente a 85°,4.

L'assolutamente identica bibromobenzina si ha facendo agire il pentabromuro di fosforo sull'ortobromofenol cristallizzabile che risulta dalla bromoanilina ottaedrica.

La via più semplice per la sua preparazione consiste però nel riscaldare per più giorni della benzina con un eccesso di bromo, sino a che la miscela si solidifica raffreddandosi. Il prodotto viene scolorato mediante potassa, e dopo essere stato più volte ricristallizzato dall'alcool bollente, lo si distilla. In tal caso tutti i prodotti addizionali rimangono per intero nelle acque madri, ove si abbia l'avvertenza di impedire la formazione di grossi cristalli.

Parabibromobenzina (1,3). Olio incoloro di odore speciale, che

---

Questa sostanza era previamente frazionata con somma cura, impiegando termometri appositamente costruiti, assai corti, e misuranti dai 20 ai 30° soltanto, divisi in $^1/_5$ di grado, di modo che ognuno di questi quinti misurava parecchi millimetri.

I dati esposti in questa memoria, benchè tra loro comparabili, tuttavia non sono che *condizionati*, in quantochè si riferiscono ad un termometro, perfettamente calibro, che sotto la pressione di 760 mm. a 0° diede 99°,9 per punto d'ebollizione dell'acqua, e sotto 753,60 mm. a 15°,3, 212°,05 pel benzoato etilico purissimo. Sono in corso i lavori preparatori (determinazione dei coefficienti di dilatazione dei vasi termometrici, ecc.) onde confrontare quel termometro a quello ad aria, usando di tutte le precauzioni indicate del Regnault.

Tutti i dati di temperatura al disotto del 100° furono ottenuti a mezzo di un termometro normale di H. Geissler, diviso in $^1/_5$, che per l'acqua sotto 760 mm. a 0° mostrava accuratissimamente il 100°, e il di cui zero trovavasi a + 0°,2, e non subì apprezzabili alterazioni nel corso di due anni.

I dati barometrici si ottennero impiegando un grande barometro d'osservatorio di Fortin, la cui colonna ha un diametro di oltre 19 mm. e che permette la lettura diretta dei $^1/_{100}$ di millimetro.

non s'avvicina punto a quella del composto precedente. Non cristallizza raffreddato a — 20°. Bolle a 249°,4 sotto 754,80 mm. a 19°,0 (per le condizioni dell'esperienza vedi ortobibromobenzina e la nota a pag. 148): possiede a 18°,6 il peso specifico di 1,955 (acqua di 4°,2 come unità). L'acido nitrico di 1,54 agisce rapidamente su questo composto, quando la temperatura dell'ambiente non sia troppo bassa; un acido poco meno concentrato richiede invece un leggiero riscaldamento prolungato. L'acqua fornisce colle risultanti soluzioni un precipitato sollecitamente cristallizzantesi, formato da due mononitroparabibromobenzine, di cui il prodotto principale fonde a 61°,6 e l'accessorio a 82°,6, e che si troveranno descritti più innanzi.

Identica a questa parabibromobenzina è la bibromobenzina di Meyer che risulta per l'azione del nitrito d'etile sulla bibromoanilina ordinaria, la quale a sua volta può essere preparata sia da bibromoacetanilide, sia per riduzione della nitroparabibromobenzina fusibile a 61°,6.

Egualmente la nitroparabibromobenzina simmetrica (del punto di fusione 104°,5) fornisce per riduzione e trattamento della carripondente bibromoanilina con nitrito etilico, un prodotto perfettamente identico al precedente. In ambedue i casi si preparano grandi quantità, studiandole rigorosamente sì rispetto al punto di ebollizione che al peso specifico, e finalmente trasformandoli nei nitrocomposti in modo che non può più restare dubbio alcuno sulla loro identità.

È evidente che anche la nitroparabibromobenzina, fondente a 82°,6 (precisamente perchè ottenuta dalla parabibromobenzina), sottoposta allo stesso trattamento, darà la medesima parabibromobenzina. La poca quantità di questo nitroderivato, che stava a mia disposizione, non mi ha concesso di seguire questa esperienza fondamentale, la quale, se ha luogo nel senso suddetto, stabilirebbe irrefutabilmente pei paraderivati la posizione 1,3; ciò che del resto verrà provato in seguito (vedi tribromobenzine). In ogni modo la comprovata esistenza di due bibromoaniline, le quali per la sostituzione inversa del residuo NH_2, forniscono ambedue la stessa parabibromobenzina, dimostra che questa ultima non può mai avere la posizione 1,4.

Metabibromobenzina (1,2). Pel composto risultante dalla metanitrobromobenzina, il quale, giusta il suesposto, dovrebbe essere identico alla bibromobenzina di Riese, constatai in più punti no-

tevoli differenze di fronte ai dati del Riese. Il punto d'ebollizione specialmente lo trovai del tutto differente. Mentre secondo Riese il composto dovrebbe bollire a temperatura assai più bassa della bibromobenzina solida (indicando egli per questi due composti rispettivamente 212° a 215° corretto; e 219°) il composto puro, da me preparato, dimostrò possedere invece un punto di ebollizione considerevolmente più elevato di quelli delle altre due bibromobenzine. Osservai sopra cinque prodotti di cinque distinte preparazioni in modo perfettamente concordante 223° a 224°. Pel prodotto purificato con ogni cura ebbi 223°,8 sotto 751,64 mm. a 18°,2 impiegando dai 50 ai 60 cc. di sostanza e mantenendo del resto tutte le altre condizioni cui sopra accennai. Il composto cristallizza verso — 6° e fonde a — 1°. Il suo peso specifico è maggiore di quello del paraderivato e cioè 2,003 a 0°; 1,977 a 17°,6 e 1,858 a 99°; similmente è assai maggiore il suo potere rifrangente. Così pure il suo odore è totalmente differente da quello delle due altre bibromobenzine. Facendovi agire l'acido nitrico monoidrato, si ottenne un nitroprodotto, solidificantesi con lentezza e soltanto parzialmente. Il prodotto principale dopo ripetute cristallizzazioni dall'alcool fonde in accordo con Riese a 57°,8. (Vedi nitrometabibromobenzina).

Conviene osservare, che non potei riuscire a preparare il composto in istato puro per l'azione del bromo sulla benzina bollente, benchè io abbia operato esattamente secondo le prescrizioni di Riese e Meyer, e ripetuta più volte l'esperienza impiegando considerevoli quantità di materiale. Nasce perciò il dubbio che per la formazione di quantità notevoli di composto, a permettere la conveniente purificazione, debbano concorrere altre ignote circostanze (forse la presenza di iodio nel bromo ?).

Ne consegue che i punti di ebollizione della orto- (1,4) e della para- (1,3) bibromobenzina differiscano ben poco tra loro, inquantochè il primo composto bolle di 0°,6 a 0°,7 più basso del secondo, mentrechè d'altra parte esiste una considerevole differenza tra i punti di ebollizione delle due bibromobenzine (1,2) e (1,4); poichè la meta- (1,2) bolle a più di *cinque* gradi al disopra della orto- (1,4). In quest'incontro farò osservare che anche il meta- (1,2) nitroanisol (corrisponde al nitrofenol volatile) possiede un punto d'ebollizione di vari gradi più alto dell'orto- (1,4) nitroanisol. Il comportamento delle tre bibromobenzine verso l'acido nitrico non offre rimarchevoli differenze; all'incontro sono assai

caratteristiche le proprietà dei nitrocomposti risultanti. (Vedi questi).

Per tanto invece della tabella di Meyer e Stüber si ottiene la seguente:

Bibromobenzine	Punto di fusione	Punto di ebollizione	Derivati mononitrici
Orto- (1,4) risultante dalla ortonitroanilina è identica a quella di Couper	89°,3	218°,4 sotto 747.22 mm. a 21°,3	Dà un solo derivato mononitrico, fusibile a 85°,4.
Para- (1,3) dalla binitrobenzina ordinaria dalla paranitroanilina; è identica a quella del Meyer dalla bibromoanilina ordinaria; ed a quella risultante dalla nitrobibromobenzina fondente a 104°,5	a — 20° ancora liquida	219°,4 sotto 754,80 mm. a 19°	Fornisce sotto l'influenza dell'acido nitrico due mononitrocomposti fusibili l'uno a 61°,6 e l'altro a 82°,6. Esiste una terza mononitroparabibromobenzina, fusibile a 104°,5 ma che non può ottenersi se non per via indiretta.
Meta- (1,2) dalla metanitrobromobenzina e dalla metanitroanilina.	verso — 1°	223°,8 sotto 751 64 mm. a 18°,2	Dà coll'acido nitrico due mononitrocomposti, dei quali il prodotto principale fonde a 57°,8 (1).

(1) Ripreso più tardi lo studio dei derivati della benzina, il 2° prodotto che accompagna il nitrobibromobenzol fusibile a 57°,8 venne separato e descritto. Esso cristallizza in grossi prismi monoclini e fonde a 85°,2. È molto solubile in acetone e in cloroformio, meno in etere, in acetato etilico e nell'acido acetico. Fu preparato anche per altra via: partendo dall'acetanilide ordinaria, trasformandola in acido aminosolfonico e nitrando questo a 0°. Il sale di bario dell'acido nitrosolfanilico così ottenuto venne bromurato, ed eliminato quindi il gruppo solfonico; la nitrobromoanilina risultante fu diazotata ed il gruppo amidico sostituito con un atomo di bromo:

$C_6H_5 \cdot HN{\cdot}CO.CH_3 \rightarrow C_6H_4(SO_3H)(NH_2) \rightarrow C_6H_3(SO_3H)(O_2N)(NH_2) \rightarrow C_6H_3(SO_3ba')(O_2N)(NH_2) \rightarrow C_6H_2(SO_3ba')(O_2N)(Br)(NH_2) \rightarrow C_6H_3(O_2N)(Br)(NH_2) \rightarrow C_6H_3(O_2N)(Br)(Br)$

(Rend. R. Accademia dei Lincei, vol. XV, 1° sem. s.e 5.a f. 10°, pag. 526; 20 maggio 1906 - Koerner e Contardi).

Sorprende che la parabibromobenzina non potè essere ottenuta in istato solido, mentre è noto che il corrispondente derivato bijodurato possiede un punto di fusione superiore a 40°.

Le tre bromoiodobenzine.

Dopo gli or ora citati punti di ebollizione, totalmente differenti dai finora ammessi, divenne necessario di investigare i punti d'ebollizione e di fusione delle tre jodobromobenzine. Ho quindi preparate, partendo dalle 3 monobromoaniline pure, per sostituzione del residuo NH_2 con jodio, le tre corrispondenti bromojodobenzine. Le purificai con assai cura, e quando ottenni punti di ebollizione assolutamente costanti, stabilii questi e in pari tempo i punti di fusione; su di che voglio ricordare, che la pressione barometrica nelle diverse esperienze era assolutamente la stessa. Per le modificazioni orto- e para- ho per di più battuto la via inversa, partendo dalle rispettive jodoaniline e passando da queste. mediante i perbromuri alle jodobromobenzine.

Come era da attendersi, le corrispondenti sostanze ottenute con questi due metodi sono perfettamente identiche.

Finalmente preparai anche alcuni nitroderivati, che stanno descritti più sotto.

Orto-bromojodobenzina (1,4) dalla ortobromoanilina. Tavole e prismi di odore peculiare che ricorda di lontano quello della ortobibromobenzina.

Pochissimo solubile nell'alcool freddo, mediocremente solubile nel caldo, assai più solubile nell'etere. Da una miscela di 1 vol. di alcool e 2 vol. di etere risultano i cristalli meglio sviluppati; perfettamente incolori e trasparenti. Non si colorano nella luce diffusa, il che avviene invece se esposti per lungo tempo alla luce solare diretta. La sostanza fonde a 91°,9 e bolle fra 251°,5 e 251°,6 sotto 754,44 mm. a 21°,8.

Sotto l'influenza dell'acido nitrico, anche coll'impiego di una grandissima quantità di acido acetico, per rallentarne l'azione, esce sempre la maggior parte del jodio, sostituendosi al posto di esso il residuo NO_2, di modo che risulta prodotto principale la ortonitrobromobenzina.

Orto-jodobromobenzina dalla ortojodoanilina. Fonde a 91°,9-92° e bolle a 251°,5 sotto 754,44 mm. a 21°8.

Parabromojodobenzina (1,3) dalla parabromoanilina. Liquido oleoso incoloro, che alla luce, dopo qualche tempo, si colora di rosa. Il suo odore presenta qualche somiglianza con quello della jodobenzina. Bolle in modo perfettamente costante a 252°,0 sotto 754,44 millimetri a 21°,8.

L'acido nitrico di 1,54 di densità, se tiepido discioglie facilmente il composto, e lo trasforma in modo netto, e senza che si separi del jodio, in una miscela di due mononitrocomposti, il di cui prodotto principale fonde a 126°,8 e si trova descritto più avanti.

Per la *parajodobromobenzina* dalla parajodoanilina si constata il punto di ebollizione identico a quello del composto precedente e cioè 252°,0 sotto 754,44 mm. a 21°8.

Metabromojodobenzina (1,2) dalla metabromoanilina. Liquido incoloro che ricorda col suo odore la parabijodobenzina impura; si colora dopo qualche tempo in rosso, se esposto alla luce solare. Bolle a 257°.4 sotto 754,44 mm. a 21°,8. L'acido nitrico della densità 1,54 se libero di ossidi inferiori d'azoto, discioglie facilmente il composto; senza che ne esca del jodio, e versando la risultante soluzione nell'acqua, precipita un mononitroderivato allo stato di una massa pastosa, che ben tosto si indurisce. (Vedi mononitrometabromojodobenzina).

Come si vede, manifestansi pei punti di ebollizione di queste sostanze quasi esattamente le stesse differenze di quelle osservate per i derivati bibromurati corrispondenti: orto- e para- bromojodobenzina bollono press'a poco alla stessa temperatura, il para derivato qualche poco (0°,5) più alto dell'orto composto, il metaderivato invece quasi di 6° più alto di quest'ultimo.

Biclorobenzine.

Delle benzine biclorurate, una soltanto, e cioè quella che corrisponde alla parabibromobenzina, ho potuto sinora dettagliatamente investigarla, e ciò per la ragione, che la preparazione di sostanze pure rende indispensabile oltre all'impiego delle cloroaniline pure la loro successiva trasformazione in nitrati, in diazocomposti, in cloroplatinati e la scomposizione di questi ultimi (1).

---

(1) Alcune esperienze fatte colla ortobiclorobenzina non priva di jodio preparata per l'azione del cloro sulla benzina in presenza di jodio, si trovano citate dopo la parabiclorobenzina.

Questo processo richiese moltissimo tempo per la circostanza che io non possedeva una sufficiente quantità di cloruro platinico per poter ottenere con alcune poche ripetizioni sue delle quantità alquanto notevoli delle biclorobenzine.

Parabiclorobenzina (1,3). Trasformando il nitrato di paranitroanilina, ottenuta dalla binitrobenzina ordinaria nel corrispondente diazocomposto, e aggiungendo alla soluzione, dopo averla convenientemente allungata con acqua, un eccesso di cloruro platinico, ottiensi un precipitato cristallino giallo-arancio chiaro, il quale asciutto che sia, colla distillazione con carbonato di soda, fornisce la paranitroclorobenzina. Questa si libera, mediante lavaggio con potassa, da una piccola quantità d'un prodotto delle proprietà di un fenol sostituito, la si distilla col vapor acqueo, e finalmente la si purifica in modo completo mediante due cristallizzazioni dall'alcool. Si ottiene in tal modo dal 55 al 60 $^0/_0$ di paranitroclorobenzina pura (fondente a 47°,9) della paranitroanilina impiegata. La paranitroclorobenzina possiede rispetto alle proprietà fisiche la più grande analogia col corrispondente composto bromurato, col quale pare che sia isomorfo; almeno un cristallo dell'una, messo nella soluzione dell'altro, continua a crescere, come se si trovasse in soluzione propria. La paracloroanilina, all'aspetto oleoso, che si ottiene mediante riduzione di questa sostanza, e che non si solidifica col freddo della neve, trasformata in nitrato, la si tratta con una rapida corrente di acido nitroso, e si precipita la risultante soluzione col cloruro di platino dopo averla diluita con acqua. Il precipitato formatosi si lava con acqua, si asciuga e si distilla con un grande eccesso di carbonato sodico, riscaldando in principio lentissimamente e continuando il riscaldamento sino a che non passano più goccioline oleose. Il prodotto viene lavato con potassa, distillato col vaper acqueo e in fine, previo asciugamento con anidride fosforica, sottoposto alla distillazione frazionata.

È un olio incoloro, di un odore analogo a quello della parabibromobenzina, benchè un po' più forte. Bolle a 172°,1 sotto 742,40 mm. a 15°,0 (per le altre condizioni di questa determinazione vedi ortobibromobenzina, nota) e non si solidifica in una miscela di neve e sale.

Se si versa il composto nell'acido nitrico di 1,52 densità, esso, essendo più leggero dell'acido, si spande sulla superficie, e subito avviene una violentissima reazione tale, che impiegando

anche vasi relativamente spaziosi, una parte delle materie reagenti viene espulsa al di fuori. Formasi in questo modo una miscela di nitrocomposti, fra i quali una binitroparabiclorobenzina costituisce il prodotto principale. Coll'impiego d'un acido più diluito risulta invece mononitroparabiclorobenzina che fonde a 32°,2 e sarà descritta più avanti.

La bicloroanilina ordinaria, ottenuta dall'acetanilide, liberata completamente (mediante ripetuto impiego del metodo di Hofmann) dalla mono- e dalla tricloroanilina, e indi fondente a 61°,9 fornisce sotto l'influenza del nitrito d'etile una parabiclorobenzina, identica alla or ora descritta. Fu determinata la temperatura dell'ebollizione e si preparano anche i nitrocomposti di modo che l'edentità loro è fuori di ogni dubbio.

Ortobiclorobenzina. Questo composto si preparò per l'azione del cloro sulla benzina in presenza di una piccola quantità di jodio e lo si purificò trattandolo colla potassa, distillandolo col vapor acqueo e sottoponendolo in ultimo alla distillazione frazionata previo trattamento coll'anidride fosforica. Conteneva però sempre una piccola quantità di jodio per quante cure si avesse preso nel frazionarlo. Il composto rassomiglia assai alla bibromobenzina corrispondente, ma sublima più facilmente a temperatura ordinaria e fonde a 56°,4. Il punto di ebollizione costante si trovò a 173°,2 sotto 157,60 mm. a 17°,7, per conseguenza più alto di quello del paracomposto. Fino a che non mi sarà dato di preparare l'ortobiclorobenzina per trasformazione della cloroanilina ottaedrica (ottenuta alla sua volta dalla acetanilide) sarà impossibile decidere, se realmente siano *differenti* le relazioni che passano fra i punti d'ebollizione delle biclorobenzine, da quelle che furono constatate per le bibromo- e le jodobromobenzine; o se invece debba piuttosto attribuirsi l'osservato punto d'ebollizione più alto della ortobiclorobenzina a piccole quantità di composti jodurati che inquinarono il prodotto descritto.

Ortoclorobromobenzina. Ho preparato questa sostanza per tre vie differenti: 1° partendo dalla bromoanilina ottaedrica, passando pel suo diazocomposto e scomponendo il cloroplatinato di questo; 2° prendendo l'ottaedrica monocloroanilina come punto di partenza e passando per il perbromuro del corrispondente composto diazotato; e 3° facendo bollire la monoclorobenzina pura con un eccesso di bromo, sino a che la miscela pel raffreddamento cristallizza. Tutti e tre i prodotti, convenientemente purificati, sono

assolutamente identici. Il loro punto di fusione fu trovato a 67°,4, e quello d'ebollizione a 196°,3 sotto 756,12 mm. a 19°,6. Del resto possiede questa ortoclorobromobenzina tutte le proprietà della ortobibromobenzina.

Ortoclorojodobenzina. Quella sostanza, che fu preparata partendo dalla ortocloroanilina, detta ottaedrica, per mezzo del corrispondente diazocomposto, si presenta sotto forma di grandi prismi e tavolette, perfettamente incolori, di odore peculiare. È assai più solubile nell'alcool della bromojodobenzina; asciugato con anidride fosforica bolle in modo costante a 227°,6 sotto 751,26 a 27°,0. È molto difficile prepararne un nitrocomposto; una piccola di questo si forma operando in soluzione acetica, ma anche in tal caso gran parte della sostanza fornisce altri prodotti per eliminazione di jodio. (Vedi in seguito ove sarà anche descritto un'altra nitroortojodoclorobenzina, ottenuta in via indiretta).

Metaclorojodobenzina. Siccome non potei riuscire a liberare la metanitroclorobenzina dalle ultime traccie dell'ortocomposto, dovetti ricorrere alla purificazione della metacloroanilina risultante, il che non presenta alcuna difficoltà, inquantochè le due aniline sostituite presentano grandissime differenze nelle loro proprietà basiche. Riscaldando per qualche tempo ripetutamente la base impura con piccole quantità di acido cloridrico, si discioglie dapprima la ortocloroanilina, e ben tosto trovasi nel residuo il solo metacomposto. Il nitrato della metacloroanilina pura, sospesa in acqua contenente una notevole quantità di acido nitrico, fu esposto all'azione d'una energica corrente di acido nitroso, circondando il pallone con ghiaccio. Risultò tosto una soluzione incolora che si versava, dopo averla allungata con acqua, in un eccesso di acido jodidrico. Terminata la violenta reazione, si lavava lo strato inferiore ripetutamente con potassa e lo si sottoponeva alla distillazione con l'aiuto del vapor acqueo, sospendendo la distillazione quando apparivano goccioline, giallognole che rappresentavano un derivato del difenile, risultante in piccola quantità qual prodotto accessorio della reazione. In questo modo risultava un prodotto perfettamente incoloro, che dopo essere stato asciugato con P_2O_5, possiedeva già un quasi costante punto di ebollizione, punto che, per circostanze impreviste, non si potè per ora con esattezza determinare. Indicherò soltanto che si trova superiore a 233°, di modo che anche in questa serie il metaderivato bolle di più di 5° più alto dell'ortocomposto. È un olio incoloro d'un odore

ricordante quello della jodobenzina e che sotto l'influenza dell'acido nitrico dà un nitroderivato, senza che venga messo in libertà del jodio.

I tre monobromotolueni. (1)

I rapporti semplicissimi, che or ora dimostrai esistenti fra i punti di ebollizione delle tre bibromobenzine e delle tre bromojodobenzine, mi stimolarono a studiare in questo riguardo tre altri composti tra loro isomeri, i quali per la loro costituzione distano di più dalle tre bibromobenzine. Ho scelto a questo scopo i tre monobromotolueni, pei quali, per quanto siansi studiati, si hanno sotto il nostro punto di vista, sino ad ora, dati molto incerti. Purificati i composti colla massima diligenza, constatai primieramente il rimarchevole fatto, che ad ognuna delle tre bibromobenzine corrisponde un bromotoluene di odore tra loro assolutamente identico.

Monobromotoluene cristallizzabile o della serie *dracilica* (con grande probabilità 1,4). L'azione del bromo sul toluene genera, come di mostrai in altra occasione (2), oltre al bromuro di benzile, una miscela di tutti e tre i monobromotolueni, dalla quale in varii modi può essere separata la modificazione solida in istato di perfetta purezza. Anche la scomposizione del perbromuro del diazocomposto, che risulta dalla toluidina ordinaria, ottenuta dal nitrotoluene cristallizzabile, fornisce facilmente lo stesso composto. Questo ottenuto nell'uno o nell'altro modo, asciugato con anidride fosforica, se puro, fonde a 28°,2 e si solidifica a 25°,4. Bolle in modo perfettamente costante a 184°,6 sotto 760,74 mm. a 13°,4. L'odore di questo corpo è molto analogo (e forse un po' più forte) a quello della ortobibromenzina, alla di cui serie probabilmente appartiene.

---

(1) Onde evitare per queste sostanze i prefissi " orto-, meta-, e para- ", perchè usati da diversi chimici con diverso significato e da molti di essi in un senso diametralmente opposto a quello usato da me in questa memoria (vedi pag. 128), distinguerò i bromotolueni, come modificazioni, " *benzoica*, *dracilica*, *salilica* ", il qual modo di denominazione non può lasciare dubbio alcuno sul composto di cui si tratta.

(2) *Giornale di scienze naturali ed economiche*, vol. V, pag. 244. — Palermo, 1869.

Bromotoluene della serie *benzoica* (probabilissimamente 1,3). Preparai la sostanza per la solita via, partendo dal nitrotoluene cristallizzabile, che fu trasformato successivamente in toluidina cristallizzabile, in acetotoluide, nel corrispondente composto monobromurato, in monobromotoluidina, nel nitrato di questa base, nel diazocomposto, nel perbromuro, e finalmente in monobromotoluene, purificando ognuna di queste sostanze in modo conveniente con tutta diligenza. Il prodotto venne in ultimo asciugato coll'anidride fosforica, e rigorosamente frazionato. Il suo punto d'ebollizione affatto costante si trovò fra 184°,0 e 184°,1 sotto 754,10 mm. a 17°,5. Un altro prodotto diede 184°,3 sotto 758,74 a 13°,2. Questo punto è sensibilmente identico con quello del bromotoluene cristallizzabile.

L'odore del composto non è distinguibile da quello della parabibromobenzina (1,3). L'ossidazione di questo composto fornisce acido bromobenzoico ordinario, fondente a 154°.

Bromotoluene corrispondente alla serie *salilica* (1,2). Per la preparazione di questo corpo ho potuto disporre d'una grande quantità di pseudotoluidina preparata e favoritami dal sig. Dr. L. Schad, egregio chimico della rinomata fabbrica di R. Dale a Warrington. La base bolliva in modo assai costante fra 199°,5 e 199°,6 sotto 747,14 e 13°,2. Fu trasformata sucessivamente in nitrato, in composto diazotato, indi in perbromuro, il quale, appena separatasi dal liquido, fu raccolto su filtro, qualche poco lavato e immediatamente scomposto con alcool [1]. Il prodotto liberato per lenta distillazione della maggior parte dell'alcool, venne lavato con potassa, distillato col vapor acqueo, e dopo asciugato lo si frazionò. Il monobromotoluene quando è puro, bolle a 182°,0. Non si distingue rispetto all'odore della metabibromobenzina.

Attribuendo a questi composti le or date costituzioni, osservasi che anche in questo gruppo le modificazioni 1,4 e 1,3 possiedono quasi identici punti di ebollizione, mentre la modificazione 1,2 dista d'assai sotto tale aspetto da queste. Le differenze

[1] Quel diazocomposto è molto scomponibile; e si formano perciò sempre in quantità non indifferenti prodotti secondari e precisamente dei derivati sostituiti del corrispondente cresol. Ottenni fra altri un nitroderivato, contenente nello stesso tempo del bromo, che cristallizza in aghi gialli splendenti, facilmente sublimabili, e che colla potassa fornisce un magnifico sale rosso, che sto ancora studiando.

sono minori e importano presso a poco la metà di quelle osservate per le corrispondenti bibromobenzine; però è da avvertirsi che si manifestano esistere per tutti e tre in senso contrario, come lo dimostra lo specchietto seguente:

	1,4	1,3	a 1,2
Bibromobenzina	218°,4 sotto 747,22 a 21°,3	219°,4 sotto 754,80 a 19°	223°,8 sotto 751,64 a 18°,2
Bromotoluene	184°,6 sotto 760,74 a 13°,4	184°,3 sotto 758,74 a 13°,2	182°

E mio intendimento, investigare nella stessa direzione i tre monoclorotolueni ed anche gli eteri dei tre acidi clorobenzoici, inquantochè sospetto vi sia analogia tra i primi coi bromotolueni; e tra i secondi colle bibromobenzine.

Azione del bromo sulle nitroaniline isomere.

Si posseggono dati alquanto incompleti dell'azione del bromo sulle nitroaniline isomere, dati che in complesso si riassumono in ciò: che questa reazione dia origine a dei composti poco caratterizzati e di difficile purificazione. D'altra parte il Griess accenna occasionalmente che nell'azione del bromo sulla diazoamidoparanitroanilina, oltre al perbromuro della paradiazonitrobenzina, formasi una nitrotribromoanilina, e che questi ultimi due prodotti possono separarsi per mezzo dell'etere. Mi parve importante di sottoporre ad accurato studio l'azione del bromo sulle nitroaniline, inquantochè non era a stimarsi improbabile, che dalle nitroaniline bromurate risultanti si dovessero (a mezzo della sostituzione inversa del gruppo NH_2) ottenere nuovi derivati sostituiti della benzina.

Ho iniziato le mie esperienze, sciogliendo le nitroaniline in un gran eccesso di acido cloridrico, ed allungando quindi la soluzione con tant'acqua quanto poteva esservi aggiunta senza che producesse precipitazione della base. Attraverso tali soluzioni feci aspirare lentissimamente una corrente d'aria satura di vapori di bromo sino a che questo passava inassorbito.

Per tal modo si ottengono copiosi precipitati, e precisamente dalla *ortonitroanilina* un precipitato cristallino del colore del sol-

furo cadmico; dalla *metanitroanilina* un altro di minore apparenza cristallina e di un giallo più arancio; mentre all'incontro dalla soluzione della paranitroanilina si separano dapprima della goccioline oleose bruniccie, che si solidificano soltanto nel seguito dell'operazione. tingendosi nello stesso tempo di giallo-verde pallido.

Questi precipitati raccolti su filtri si lavano a grande acqua e quindi si asciugano. In tale stato sono assai facilmente purificabili e forniscono ben distinti e magnifici prodotti.

Bibromoortonitroanilina. Il prodotto dell'azione del bromo sull'idroclorato di ortonitroanilina, formato da piccoli aghi, si scioglie difficilissimamente nell'alcool freddo; perciò bisogna ricorrere all'alcool bollente, quasi assoluto e in grande quantità. Da questa soluzione ottengonsi per il lento raffreddamento magnifici aghi stiacciati, che possono raggiunger 4 a 5 centimetri di lunghezza e più millimetri di larghezza, che sono sempre di minimo spessore. D'un giallo assai puro, possiedono leggiero riflesso azzurro. Fondono a 202°,5 e sono presso a poco insolubili nell'acqua; ma si disciolgono invece, benchè stentatamente, nell'acido nitrico di 1,38 p. s., dando una soluzione quasi incolora, dalla quale, dietro aggiunta di acqua, precipita la sostanza primitiva. Il corpo, riscaldato colla potassa concentrata, si trasforma in un composto potassico, insolubile in eccesso di potassa, e di color rosso cinabro

$$\left(C_6H_2 \,.\, Br_2 \,.\, NO_2 \,.\, N \begin{cases} K \\ K \end{cases} ? \right);$$

coll'aggiunta di acqua o di un acido diluito torna a generarsi la bibromoortonitranilina. Questa ultima si scompone facilmente sotto l'influenza del nitrito di etile, e dà come prodotto della reazione una nuova nitrobibromobenzina, fusibile a 105°,5 e descritta in seguito. (Vedi nitrobibromobenzina simmetrica). La sostanza per scambio del residuo NH_2 contro un atomo di bromo fornisce la nitrotribromobenzina fusibile a 111°,9 (vedi questa).

Questa medesima bibromoortonitroanilina. risulta ancora: 1. trattando la nitrometabromoanilina in seno all'ac. cloridrico con bromo sino a saturazione; 2. riscaldando con ammoniaca alcoolica ed in tubi chiusi a circa 150°, la nitrotribromobenzina fusibile a 111°,9; e finalmente, 3. collo stesso trattamento dell'etere metilico dell'ortonitrobibromofenol di Brunk (Kekulé, Lehrb., vo-

lume III, p. 54). Per tanto la costituzione del composto si esprime collo schema:

$$\begin{array}{c} NO_2 \\ Br \bigcirc Br \\ NH_2 \end{array}$$

come verrà provato ancora in altro modo in seguito.

Bibromometanitroanilina. Il prodotto risultante dalla metanitroanilina è assai più solubile nell'alcool di quello che lo è quello or ora descritto. Per il raffredamento risultano bellissimi aghi aggruppati in stelle, e di color arancio carico. Sono trasparenti, fondono a 127°,3 ed a questa temperatura incominciano a sublimare. Poco solubile nell'acqua fredda, un po' più nella calda, e mediocremente negli acidi, p. e., nel nitrico di 1,38 p. s.

Col nitrito d'etile risulta facilmente la nitroparabibromobenzina, che differisce in nulla dal prodotto dell'azione di questo reattivo sulla bibromortonitroanilina (vedi nitrobibromobenzina simmetrica); e sostituendo con bromo il residuo NH_2, ottiensi la nitrotribromobenzina fusibile a 119°,5.

Un prodotto identico alla bibromometanitroanilina risulta, come verrà dimostrato in seguito, 1. per l'azione del bromo sulla nitroortobromoanilina; 2. per l'azione dell'ammoniaca alcoolica sul bibromometanitroanisol; 3. per l'azione dello stesso agente sulla nitrotribromobenzina fusibile a 119°,5; e 4. nitrando la bibromoacetanilide ordinaria e trattando il nitrocomposto con ammoniaca alcoolica.

La costituzione può esprimersi collo schema:

$$\begin{array}{c} Br \\ Br \bigcirc NO_2 \\ NH_2 \end{array}$$

Tribromoparanitroanilina. Facendo passare una corrente di aria satura di bromo attraverso una soluzione diluita di paranitroanilina in un eccesso di acido cloridrico, osservasi, come già accennai sopra, in principio dell'operazione la formazione di goccioline giallo-brune, mentre in seguito si constata la separazione d'un precipitato cristallino d'un giallo-verdognolo assai chiaro.

Il prodotto raccolto su filtro, lo si libera dagli acidi cloro– e bromidrico mediante lavaggio con acqua, lo si asciuga, e lo si cristallizza ripetutamente dall'alcool caldo. Risultano degli aghi trasparenti di apparenza vitrea, dotati di gran splendore e d'un color giallo–verde piuttosto chiaro. Essi sono d'ordinario aggruppati in stelle, si sciolgono molto facilmente nell'alcool e fondono a 102°,5.

L'analisi li legittimava quale tribromoparanitroanilina.

Si scompongono facilmente col nitrito d'etile, trasformandosi in una nuova nitrotribromobenzina, corrispondente alla tribromobenzina simmetrica. La costituzione loro s'esprime collo schema:

Br
NO_2
Br Br
NH_2

Esperienze per la preparazione di nuove binitrobenzine.

Nuova binitrobromobenzina e suoi prodotti di trasformazione.

Riscaldando la paranitrobromobenzina (del punto di fusione 56°4) con grandissimo eccesso d'una miscela di acido nitrico e solforico fumanti, e versando dopo un'ora il prodotto nell'acqua, si separa una massa oleosa, la quale dopo ripetuti lavaggi si discioglie a caldo nell'alcool assoluto. Durante il raffreddamento di questa soluzione si separa dapprima, in quantità limitata, un'altra nuova binitrobromobenzina in piccole pagliette, che si purifica con facilità per ripetute cristallizzazioni dall'alcool, su di che ritornerò successivamente.

Le acque madri di questo composto danno, dopo qualche tempo di spontanea evaporazione a bassa temperatura, delle grandi tavolotte nuotanti in un olio giallognolo. Questi cristalli, purifitati per ripetute cristallizzazioni dall'alcool, o in fine da una miscela di alcool e etere, possiedono una leggerissima tinta giallo-verde, sono trasparenti e fondono a 59°,4. Cristallizzati dall'alcool, per raffreddamento, si presentano quali prismi sottili quasi aghiformi, mentre per svaporamento spontaneo d'una soluzione alcolico–eterea risultano sotto forma di grandi tavolette.

Il composto fu preparato nell'intendimento, di ottenere da esso una nuova binitrobenzina mediante successiva sostituzione

del bromo col gruppo NH_2, e di questo coll'idrogeno. L'esperienza non ha verificato tale previsione, dando all'incontro un risultato del tutto differente; però mise in evidenza la costituzione del composto. L'ammoniaca alcoolica agisce su questo corpo soltanto ad una temperatura sorpassante di alcun poco i 180°; aperto il tubo, dopo essere stato riscaldato per alcuni giorni, vi si riscontrava una forte pressione, la soluzione, giallo cupa si dimostrava soprasatura, cristallizzandosi nell'atto di versarla. In questo modo si ottennero degli aghi trasparenti di color giallo-arancio, i quali aumentarono considerevolmente per effetto di successiva evaporazione delle acque madri. Il composto fu lavato con acqua e ricristallizzato dall'alcool bollente, in cui si scioglie facilmente e cristallizza quasi per intero per raffreddamento. Fondeva a 151°,4; tuttavia non era l'attesa binitroanilina, ma contenendo esso del bromo e un solo gruppo NO_2, risultava invece essere una nitrobromoanilina. Di modo che l'azione dell'ammoniaca non s'esercita sul bromo, ma sostituisce un gruppo NO_2, che esce allo stato di nitrito d'ammoniaca, rispettivamente a quello dei suoi prodotti di scomposizione, azoto e acqua:

$$C_6H_3Br . NO_2 . NO_2 + 2NH_3 = C_6H_3Br . NO_2 . NH_2 + N\begin{matrix} = O \\ - OH . NH_3 \end{matrix}$$

e in sua vece

$$N_2 + 2H_2O$$

Sulla nitrobromoanilina così ottenuta agisce facilmente il nitrito d'etile in presenza di alcool; ne risulta della ortonitrobromobenzina fondente a 125°,5. Per tanto l'originaria binitrobromobenzina non può avere se non la formula:

NO_2
NO_2
Br

ed infatti è la nitrobromoanilina sopradescritta del tutto identica a quella risultante dalla nitroparabibromobenzina fondente a 61°,6.

2. *Prodotto di trasformazione della β–binitroortobiclorobenzina,* fondente a 101°,3.

Essendo stato riconosciuto, come già accennai nell'introduzione, l'ortobiclorobenzina e l'ordinaria binitrobenzina essere rispettivamente derivati delle due serie 1,4 e 1,3, veniva spontanea l'idea di sottoporre a nuove investigazioni le due binitrobiclorobenzine α e β, risultanti dalla nitroortobiclorobenzina, ottenuta la prima volta da Jungfleisch, e di giovarsene per la preparazione di una nuova binitrobenzina. Infatti era evidente che almeno in uno dei due prodotti non potevano trovarsi fra loro nella posizione 1,3 i due gruppi NO_2.

Nitroortobiclorobenzina

Cl
NO_2
Cl

α–binitrobiclorobenzina

Cl
NO_2 NO_2
Cl

β–binitrobiclorobenzina

Cl
NO_2
NO_2
Cl

o

Cl
NO_2
NO_2
Cl

Ora una di queste binitrobiclorobenzine e precisamente la modificazione α, che cristallizza in pagliette e che allo stato puro fonde a 104°,9, corrisponde, come è noto, al binitroclorofenol di Dubois, il quale, ho trovato, risulta anche dall'azione del cloro sul β–binitrofenol di Huebner e Werner, e possiede quindi con questo la identica posizione dei due gruppi NO_2, e cioè quella 1,3 come sopra ho dimostrato (vedi pag. 138 e 140).

Per conseguenza una nuova binitrobenzina non poteva risultare se non dalla β–binitrobiclorobenzina, cristallizzante in prismi fondenti a 101°,3, e che si forma sempre in piccola quantità. Preparai il composto in questione, constatai il suo punto di fusione 101°,3 ed anche le altre proprietà concordanti con quelle date da Engelhardt [1].

---

[1] Ricerche di Engelhardt e Latschinoff. *Zeitschr. f. Chem.*, 1870, p. 234.

Onde effettuare nel composto la sostituzione inversa del cloro, lo riscaldai per alcuni giorni in tubi chiusi con ammoniaca alcoolica ad una temperatura fra i 150° ed i 160°, alla quale infatti avvenne reazione. Siccome la mononitrobiclorobenzina cambia facilmente sotto queste circostanze 1 at. di cloro contro il residuo NH_2, trasformandosi in mononitroortocloroanilina:

NH_2
NO_2
Cl

e siccome il nostro binitroderivato contiene ognuno dei due atomi di cloro rispetto ad un gruppo NO_2 nella medesima posizione in cui si trova verso quest'ultimo nel mononitrocomposto l'atomo di cloro che esce:

Cl, NO_2, NO_2, Cl o Cl, NO_2, NO_2, Cl

così era da aspettarsi, che ambedue gli atomi di cloro venissero sostituiti da altrettanti gruppi NH_2

NH_2, NO_2, NO_2, NH_2 o NH_2, NO_2, NO_2, NH_2

non tolta però la possibilità che dopo uscito un atomo di cloro e sostituito con un residuo NH_2, quest'ultimo indebolisca l'azione del residuo NO_2 sull'altro atomo di cloro, e che in tal modo risulti una binitromonocloroanilina:

NH_2, NO_2, NO_2, Cl o NH_2, NO_2, NO_2, Cl

L'esperienza diede un risultato inaspettato, Il prodotto della reazione, previo svaporamento, si precipitò mediante dell'acqua, lo si lavò con acqua e lo si purificò per distillazione nel vapor acqueo. Risultarono degli aghi gialli, fondenti a 66°,4 e facil-

mente sublimabili. Il composto conteneva del cloro, e quindi non era la binitroanilina, che si doveva ottenere secondo il primo modo di vedere. Esso venne senz'altro sottoposto all'azione del nitrito di etile, che lo scompose energicamente, dando un prodotto cristallino, che facilmente si ottenne puro mediante la distillazione nel vapor acqueo e la successiva cristallizzazione dall'alcool. Risultarono dei magnifici prismi di color giallo-verdognolo, che fondevano a 54°,6. Riscaldati questi per due giorni con ammoniaca in tubi chiusi a 150°,160°, diedero dei cristalli di cloruro ammonico e una soluzione giallo arancio cupo. Trattando questa con acqua, dopo averla concentrata, si ottenne un precipitato voluminoso, il quale, asciutto, si purificò mediante cristallizzazione dall'alcool nel quale era solubilissimo. Risultarono begli aghi di color arancio cupo aggruppati in sfere, a 117°,4 e notevolmente volatili già alle ordinarie temperature. Trattando questa sostanza in soluzione alcoolica col nitrito d'etile, distillando il prodotto della reazione mediante il vapor acqueo, e cristallizzando in fine il prodotto ottenuto, risultarono dei prismi e delle tavolette, leggerissimamente colorate in giallo e fondenti a 48°. Coll'analisi constatai che esse altro non erano che paranitromonoclorobenzina :

NO_2
Cl

Ne consegue, che l'azione dell'ammoniaca sulla binitroortobiclorobenzina non avviene, nè secondo l'uno, nè secondo l'altro dei due modi di vedere sopra esposti, ma si esercita invece sopra un residuo NO_2, che esce allo stato di azoto e acqua, e viene sostituito con NH_2, mentre rimangono nel composto i due atomi di cloro ; di modo che risulta una nitrobicloroanilina della costituzione :

Cl — NH_2 — NO_2 — Cl   o   Cl — NH_2 — NO_2 — Cl

e la reazione può essere espressa coll'equazione seguente :

$$C_6H_2 . Cl_2 . NO_2 . NO_2 + 2NH_3 = C_6H_2Cl_2 . NO_2 . NH_2 + N_2 + 2H_2O$$

Azione dell'acido nitrico sulla nitrobenzina.

Il fatto che nella trasformazione diretta dei derivati benzinici monosostituiti in bisostituiti si producono quasi senz'eccezione da ognuno dei primi contemporaneamente due o tre degli ultimi, rese probabile che l'azione dell'acido nitrico sulla nitrobenzina generi anch'essa non una ma più binitrobenzine isomere. Tale supposizione trovava tanto più valido appoggio nella nota osservazione di A. W. Hofmann, secondo la quale la parafenilendiamina (preparata dalla binitrobenzina ordinaria) produce coll'ossidazione una piccola quantità di chinone, inquantochè ebbi a constatare, che per ripetute cristallizzazioni della binitrobenzina va diminuendo man mano la quantità di questo chinone per sparire finalmente del tutto. Per tale ragione ripresi a studiare in questo senso la binitrobenzina e precisamente i prodotti dell'azione dell'acido nitrico sulla nitrobenzina pura.

Riuscii al risultato che in quella reazione si formano probabilmente tutti e tre gli isomeri. Dei due nuovi potei finora studiarne uno in istato puro; mentre mi occupo ancora nell'isolare il secondo, la di cui presenza apparisce molto probabile da alcuni prodotti di scomposizione. Il generalmente ritenuto punto di fusione di 86° della binitrobenzina ordinaria fa supporre, che non la si ebbe sinora in istato puro, ma inquinata invece di non lieve quantità di *un* isomero per lo meno.

Binitrobenzina ordinaria (Parabinitrobenzina).

NO_2

NO_2

Nitrobenzina pura e cristallizzabile (ottenuta dalla benzina cristallizzabile) s'introduce poco a poco senza raffreddare in una miscela di volumi uguali di acido nitrico (1,54 p. s.) e solforico fumante, in tale quantità da ottenere soluzione completa. Indi si riscalda leggermente il tutto in palloni coperti per più tempo (12 a 14 ore e sin al punto che un provino del prodotto oleoso che non tarda a separarsi alla superficie del liquido si solidifichi in modo, completo, avvenuto che sia il raffreddamento. Si

versa la miscela in getto sottile in una grandissima quantità d'acqua, agitando continuamente; il prodotto, separatosi in istato abbastanza diviso, lo si raccoglie dopo qualche tempo su grandi imbuti senza filtro e lo si libera dalla maggior parte dell'acido lavandolo sotto un robinetto d'acqua. Successivamente si polverizza la binitrobenzina greggia e la si lava accuratamente in un apparecchio a spostamento. L'ultimo lavaggio, eliminato che sia la maggior parte dell'acido, dovrà essere fatto coll'acqua distillata inquantochè altrimenti la calce dell'acqua ordinaria colora qualche poco il prodotto e rende difficile la successiva sua purificazione. Asciugato il prodotto, lo si scioglie in una grande quantità d'alcool bollente, e si raffredda poscia la soluzione sollecitamente, immergendola in acqua fredda e tenendola in continua agitazione. La massa cristallina, che si separa, si rimette di nuovo in un apparecchio a spostamento, e si lava con alcool tiepido sino a tanto che le colanti acque madri non si colorano più per l'aggiunta di alcool ammoniacale [1]. Una, o due ricristallizzazioni dall'alcool concentrato e bollente forniscono un prodotto assolutamente puro che fonde a 89°,8. Questo punto di fusione non si altera più per ricristallizzazione frazionata dai più svariati solventi. La parabinotrobenzina così ottenuta, all'infuori del punto di fusione, possiede in generale le proprietà sinora ammesse; si presenta sotto forma di lunghi aghi stiacciati, incolori, opachi o appena semitrasparenti, e che non non si spezzano piegandoli.

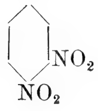
100 parti di alcool (di 99,3 p. c.) a 24°,6 sciolgono 5,9 parti di binitrobenzina, mentre collo stesso alcool assoluto bollente la si scioglie in qualsivoglia proporzione.

Questa sostanza forma il prodotto principale dell'azione dell'acido nitrico sulla nitrobenzina ed è la parabinitrobenzina (1,3), corrispondente alla paranitroanilina fondente a 109°,9, alla parabibromobenzina ed alla resorcina. La parafenilendiammina da essa preparata, non fornisce nell'ossidazione alcuna traccia di chinone.

---

[1] La colorazione rossa intensa, che si produce in principio, non è causata da una delle binitrobenzine isomere, ma da una sostanza che rassomiglia ai nitrofenoli. Eliminata per effetto del lavaggio, trovansi con essa tutti gli isomeri della binitrobenzina completamente nelle acque madri.

Metabinitrobenzina.



Le riunite acque madri della precedente sostanza, contengono ancor grande quantità di quella, e danno, dietro replicate evaporazioni (o parziali distillazioni dell'alcool), ancor varie cristallizzazioni di parabinitrobenzina pura, o quasi pura. Concentrando ulteriormente, risulta una pasta cristallina formata principalmente da piccoli cristalli aghiformi e d'apparenza di lana. Quella pasta si distingue facilmente dai lunghi e stiacciati aghi della parabinitrobenzina e si riconosce già ad occhio nudo essere una miscela.

Le acque madri di questa forniscono un prodotto semifluido più o meno scuro, che si solidifica assai lentamente; nell'estate però mai per intiero. I detti aghi di apparenza lanosa si raccolgono e si lavano con alcool alquanto caldo, sino a che questo cola incoloro. Residua indisciolto un prodotto che si riconosce facilmente come una miscela di piccole lucenti fogliette ed aghi opachi, mentrechè le acque madri fortemente tinte contengono, oltre ad una piccola quantità di binitrobenzina inalterata, almeno quattro altre sostanze: meta- e para- (probabilmente anche orto-) binitrobenzina, una sostanza oleosa non volatile col vapor acqueo e finalmente un corpo colle proprietà dei nitrofenoli (1). La miscela che rimane nell'apparecchio di spostamento, consiste all'opposto, quasi esclusivamente, in due binitrobenzine (para- e meta-), tra le quali predomina l'ultima delle or dette modificazioni. La si può purificare facilmente per ripetute cristallizzazioni dall'alcool bollente, ove si abbia l'avvertenza di usarne una grande quantità e di gettare le acqui madri, prima di completo raffreddamento, inquantochè questa nuova sostanza è assai più difficilmente solubile nell'alcool bollente di quello che lo è la binitrobenzina ordinaria. È però più conveniente, di sciogliere il prodotto in acido acetico, bollente, da cui pel raffreddamento si

(1) Se la nitrobenzina conteneva piccole quantità di nitrotoluene, trovansi, in queste acque madri, notevoli quantità di acido nitrodracilico e binitrobenzoico.

separa quasi unicamente la nuova sostanza qualora essa si trovasse in preponderanza nella miscela impiegata. Una ulteriore cristallizzazione dall'alcool bollente conduce in questo caso ad un prodotto assolutamente puro.

Ambedue questi metodi danno un prodotto assai bello, e permettono si possa estrarre la maggior parte del nuovo corpo; ma pel grande consumo di alcool non sono raccomandabili se non per lavori su piccola scala.

Se si hanno invece quantità considerevoli di materia greggia, e che sia concesso di perderne una certa quantità, può seguirsi il metodo seguente. Dalle acque madri si distilla completamente l'alcool, ed il residuo si riscalda, previa aggiunta di molta acqua e d'una miscela di carbonato e bicarbonato di soda, per qualche tempo sul bagno maria; si decanta la bruna soluzione acquosa (contenente sali sodici di composti aventi le proprietà dei nitrofenoli), e si ripete questo trattamento fino a che la soluzione acquosa resta incolora. Indi si lava il residuo con acqua, e lo si sottopone a distillazione col vapor acqueo, operazione che elimina la nitrobenzina inalterata. Indi si riscalda sott'acqua, fino a completa fusione delle binitrobenzine; poscia si lascia raffreddare sino a parziale solidificazione delle medesime, e si decanta in fine e la soprastante acqua e la parte ancor liquida della bi nitrobenzina. I primi cristalli formati si ricristallizzano due volte dall'alcool, e nel caso che conservassero il loro primitivo colore alquanto bruniccio, si fanno ancora una volta cristallizzare da una piccolissima qualità di acido acetico bollente.

La nuova binitrobenzina cristallizza dall'alcool diluito per repentino raffreddamento in aghi stiacciati rassomiglianti all'acido benzoico sublimato, col quale dividono anche lo splendore. Sono quasi incolori, ma guardati in considerevoli quantità assumono una leggerissima tinta giallo-verde. Dall'alcool assoluto e bollente risultano grandi prismi d'una lieve tinta giallognola e fortemente striati, che sono formati da un aggregato di tante piccole tavolette. Dall'alcool assoluto e bollente in soluzione più diluita formansi grandi tavole trasparenti, molto bene sviluppate. Simili cristalli risultano anche dall'acido acetico glaciale e dall'etere, se le soluzioni non sono troppo concentrate; altrimenti ottengonsi cristalli opachi. Fondono a 117°,9 perciò ad una temperatura notevolmente più alta del corrispondente paracomposto: una miscela di quest'ultimo col metaderivato a parti uguali, mo-

stra un punto di fusione abbastanza costante, che si trova fra 64° e 65°. La nuova binitrobenzina si discioglie nell'alcool assai meno dell'ordinaria; 100 parti di alcool bollente, di 99,4 p. c. disciolgono quasi 33 parti di sostanza, mentre a 24°,8 restano disciolte soltanto 3,8 parti. Il composto si discioglie invece più facilmente in una soluzione alcoolica di binitrobenzina ordinaria.

Prodotti di riduzione della nuova binitrobenzina. Riducendo la binitrobenzina or ora descritta collo stagno e l'acido cloridrico, liberando la soluzione diluita dallo stagno coi noti mezzi, e svaporando indi sotto una corrente di acido solfidrico, risulta un sale quasi bianco, dal quale mediante potassa ed etere si estrae la base, che dopo la distillazione presenta tutti i caratteri e le reazioni della metabiamidobenzina di Griess. Il composto così ottenuto è completamente scevro del corrispondente ortoderivato: e alla ossidazione (anche se impiegato in grande quantità) *non* fornisce traccie di chinone (1). La binitrobenzina perciò non può essere altro che il metabinitrocomposto.

Dopo questo risultato tentai, e con successo, la riduzione parziale. Questa avvenne assai più lentamente e richiese la presenza di una maggiore quantità di alcool, di quella che era necessaria per la formazione della paranitroanilina. Mentre 200 grammi di parabinitrobenzina pura, sospesi in una miscela di 2 litri di alcool e di 250 cc. di ammoniaca, dopo 12 a 14 ore veni-

---

(1) Questo fatto in unione all'altro, citato a pag. 133 e 169 (parafenilendiammina) dimostra che la *formazione di chinone* a mezzo di ossidazione, come via per la determinazione del luogo chimico, non è punto così incerta, come alcuni chimici sostengono. Questo metodo, per l'estrema sensibilità della reazione, richiede sostanze rigorosamente purificate; in mani poco esperte può condurre a degli errori solo che si lasci fuori di considerazione il rapporto quantitativo fra materiale e prodotto.

Io sostengo quindi per il nitrofenol non volatile perfettamente dimostrata la da me ad esso attribuita *orto* posizione (posizione idrochinone); naturalmente intendendo sotto *orto* derivati le sostanze appartenenti coll'idrochinone ad una e medesima serie, per la quale non soltanto *mai ammisi* la posizione 1,2, ma la combttaei anzi fin da principio (*Giorn. di Scienze nat. ed econ.*, vol. V, p. 233. Palermo, 1869) e da me solo, di fronte agli altri chimici.

Le osservazioni del Huebner (*Ann. Chem. Pharm.*, 172, pag. 113) basano quindi su un suo malinteso, inquantochè *egli ed io intendiamo per* ORTODERIVATO *due cose del tutto diverse.* Del resto la denominazione *orto* (ὀρθός, come noto, dice retto, diritto) ha un senso soltanto, se usata col significato originario, da me primieramente introdotto (vedi pag. 128).

vano dall'idrogeno solforato a freddo completamente ridotti, la stessa quantità della nuova binitrobenzina richiese anche coll'impiego della doppia quantità di alcool, un tempo assai maggiore; inquantochè dopo 4 giorni trovavasi ancor gran parte della sostanza inalterata. Si procedette perciò ad un leggiero riscaldamento, che facilitava assai la trasformazione. Il prodotto addizionato di acido cloridrico, e liberato mediante distillazione dalla maggior parte dell'alcool, si distillava col vapor acqueo previo aggiunta di potassa. S'ottenne in tal modo della metanitranilina purissima e fondente a 71°,5. Alcuni anni or sono, Haarhaus (1) nella riduzione della ordinaria binitrobenzina aveva prescritto di operare a freddo, imperocchè in caso contrario asseriva ottenersi un prodotto di difficile purificazione. Dal fatto accennato ci è lecito ammettere, con molta probabilità che la binitrobenzina impiegata da Haarhaus, altro non era che una miscela delle due binitrobenzine, delle quali l'ordinaria si ridusse a freddo, mentre l'altra venne ridotta soltanto a caldo e dopo ridotta la prima. In fatti constatai, che la binitrobenzina ordinaria, se pura, può benissimo ridursi a caldo se si evita un troppo grande eccesso di solfuro ammonico.

È prezzo dell'opera insistere sopra il punto di fusione eccezionalmente alto della metabinitrobenzina, essendo noto che i metacomposti in genere possiedono punti di fusione più bassi di quelli dei derivati delle altre serie.

Mono-nitrobibromobenzine e prodotti di trasformazione loro.

Dei sei derivati mononitrici delle bibromobenzine si conosce da molto tempo una modificazione, e precisamente quella fondente a 85°, che s'ottiene per l'azione dell'acido nitrico sulla ortobibromobenzina. In questi ultimi anni, mercè i lavori di Riese, di Meyer e Stueber, venimmo a conoscere, almeno nelle proprietà principali, ancor due altre modificazioni, che prendono origine nello stesso modo dalle due altre bibromobenzine.

In base a quanto già dissi nell'introduzione, un dettagliato studio delle diverse nitrobibromobenzine offrì per me uno spe-

---

(1) *Ann. Chem. Pharm.*, vol. 135, pag. 164.

ciale interesse, tanto come mezzo per la determinazione del luogo chimico, quanto per stabilire le differenze nelle proprietà fisiche e chimiche fra composti isomeri. Non risparmiai perciò nè lavori nè materiale per ottenere la serie completa di queste sostanze; e cinque di esse ottenni in istato puro ed in quantità sufficiente per conseguire il mio scopo; mentre la sesta non mi fu dato ottenerla sinora completamente pura (vedi nota a pag. 154). Per maggior chiarezza le descriverò in ordine alle bibromobenzine a cui si riferiscono, facendo però notare che non tutte quante si possono ottenere in via diretta da queste. Tratterò per ognuna di esse i derivati delle trasformazioni da me studiate.

Nitrocomposto, ecc., dalla ortobibromobenzina.

La *nitroortobibromobenzina* possiede in tutto le proprietà che i diversi autori le attribuiscono; fonde a $85^{\circ},4$ e cristallizza da una miscela di alcool e etere in grandi tavolette giallo-verdi, trasparenti, la cui forma cristallografica non si potè finora determinare in causa della loro sottigliezza e del costante incurvamento di alcune delle loro faccie. Varii angoli concordano con quelli del derivato clorurato corrispondente, di modo che pare esistere isomorfismo fra i due composti. Lo schema seguente rappresenta la sua costituzione:

Br
NO_2
Br

come sarà dimostrato in seguito. Una miscela calda di acido nitrico e solforico fumanti, trasforma il composto dopo qualche tempo in due binitroortobibromobenzine isomere; la riduzione invece fornisce la bibromanilina di Meyer e Wurster, la quale per sostituzione del suo residuo NH_2 con bromo, dà origine alla tribromobenzina di Mitscherlich (vedi questa).

Nitroortobromanilina. L'azione dell'ammoniaca alcoolica sulla nitroortobibromobenzina fu già studiata da Meyer e Wurster; solo la temperatura che questi chimici asserirono come necessaria per la reazione è troppo alta. Riscaldando il nitrocomposto puro con un eccesso di alcool saturo di ammoniaca per circa 20

ore a 160°-165°, si trasforma totalmente nella nitroamidobromobenzina già descritta da questi chimici, senza che si formi la benchè minima traccia di quella sostanza catramosa che essi dovettero separare mediante l'etere. Compiuta la reazione, si versa la soluzione aranciata nell'acqua, e si discioglie il precipitato formantesi, nell'acqua bollente. Pel raffreddamento ottengonsi magnifici aghi giallo-ranciati, abbastanza lunghi, che ad eccezione del punto di fusione (che trovai per vari preparati in modo concordante a 111°,4), presentano le proprietà descritte da Meyer e Wurster. L'acido cloridrico concentratissimo trasforma il composto in un magma a scaglie bianche che vengono completamente scomposte anche da una piccolissima quantità d'acqua. L'acido nitrico di 1,38 discioglie facilmente questa anilina sostituita, formando una soluzione quasi incolora.

Come è già noto, ottiensi da questa nitroamidobromobenzina, mediante riduzione e successivo trattamento prolungato con amalgama di sodio, la metabiamidobenzina di Griess.

Il nitrito di etile trasforma il composto a freddo in un diazoamidocomposto che cristallizza in grandi tavolette rombiche incolori; riscaldando queste leggermente, previo aggiunta di una miscela di alcool e nitrito di etile, ha luogo uno sviluppo di azoto e formazione di aldeide, e si produce della paranitrobromobenzina, che per distillazione nel vapor acqueo e successiva cristallizzazione dall'alcool, si ottiene direttamente pura, e che fonde a 56°,4.

Per tanto appartiene questa anilina sostituita alla serie dei composti 1,3,4, e può considerarsi collo stesso diritto o come monobromometanitroanilina, o come nitroortobromoanilina o infine come amidoparanitrobromobenzina. La sua costituzione s'esprime collo schema:

NH_2

NO_2

Br

che anche Meyer e Wurster diedero in seguito ad altre considerazioni.

Se si sospende in un grande eccesso di acido cloridrico diluito questa nitroamidobromobenzina in istato di polvere finissima, e la si tratta con bromo mediante aspiratore, sino a saturazione,

ottiensi un voluminoso precipitato giallo e cristallino, che cristallizzato dall'alcool fonde a 127°,3 ed è identico alla bibromometanitroanilina, come fu confermato mediante le proprietà della nitroparabibromobenzina fondente a 104°,5 che risulta da ambedue per l'azione del nitrito d'etile.

La metanitroortobromoanilina è identica al composto ottenuto da Huebner, che nitra la ortobromoanilina (detta ottaedrica). La si ottiene anche riscaldando in tubi chiusi a 190° sino a 200° il bromonitroanisol (fondente a 87°, e corrispondente al bromometanitrofenol di Brunk); però anche dopo alcuni giorni trovasi ancor inalterata grande quantità di quell'anisol; inoltre si forma nello stesso tempo una piccola quantità di metilamina a fianco di bromometanitrofenato di ammoniaca.

Nitroparabibromobenzine, ecc.

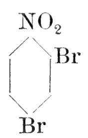
La parabibromobenzina sotto l'influenza dell'acido nitrico, fornisce una miscela di due nononitroderivati, di cui il prodotto principale corrisponde alla bibromoanilina ordinaria. Una terza modificazione ottenni in via indiretta, sostituendo con idrogeno il residuo NH_2 nei sopradescritti derivati bibromurati della orto- e della metanitroanilina.

Nitroparabibromobenzina corrispondente alla bibromoanilina ordinaria. La parabibromobenzina si comporta differentemente verso l'acido nitrico, secondo la concentrazione di questo, e secondo la temperatura dell'ambiente. Se l'acido nitrico possiede la densità 1,54 e se la temperatura esterna non è sotto i 20°, ha luogo una reazione, appena introdotta che sia la parabibromobenzina; la miscela si riscalda spontaneamente e la bibromobenzina si discioglie subito.

Se invece la concentrazione dell'acido è minore, abbisogna un riscaldamento esterno più o meno prolungato perchè si produca soluzione. I prodotti sono nell'uno e nell'altro caso gli stessi; soltanto osservansi leggiere differenze nelle rispettive quantità, inquantochè la quantità della seconda cresce colla concentrazione dell'acido e colla temperatura di questo; benchè, essa quantità, anche in queste condizioni favorevoli, formi sempre una piccola frazione del prodotto. Versando la formata soluzione nell'acqua, risulta un precipitato che subito diventa solido. Dopo lavaggio con acqua, lo si cristallizza dall'alcool bollente. Risultano cristalli

aghiformi, che lasciati nelle acque madri, si trasformano dopo alcune ore in un aggregato di piccoli prismi di color giallo verdognolo. Essi vengono polverizzati e ripetutamente lavati con alcool. Ricristallizzandoli dall'alcool bollente, si ottengono perfettamente puri e formano ordinariamente grandi tavolette del colore che caratterizza i cristalli [dello zolfo puro naturale. Fondono a 61°,6 e s'ottengono specialmente belli per evaporazione d'una soluzione eterea addizionata di un po' di alcool. Sono poco solubili nell'alcool freddo, sciolgonsi invece facilmente nel caldo; la soluzione satura deposita la sostanza dapprima allo stato di olio, che col raffreddamento si solidifica. Questa nitroparabibromobenzina è facilmente volatile col vapor acqueo e si sublima inalterata, se riscaldata con cura. Una miscela degli acidi nitrico e solforico fumanti, la trasforma facilmente in binitroparabibromobenzina fusibile a 117°,4 e descritta in avanti.

Riducendola collo stagno e l'acido cloridrico, e sottoponendo il prodotto, dopo aggiunta di potassa, alla distillazione coll'aiuto del vapor acqueo, risulta bibromoanilina ordinaria, la quale si riconosce pel suo punto di fusione, per la sua trasformazione in tribromoanilina e per ritrasformazione nella parabibromobenzina dalla quale in ultimo luogo era risultata. Questa bibromoanilina per la sostituzione del residuo NH_2 con idrogeno, fornisce anch'essa la bibromobenzina di Mitscherlich. La costituzione di questa nitroparabibromobenzina s'esprime collo schema:



Nitroparabromoanilina. Un riscaldamento (prolungato per 12 a 15 ore) dell'or descritto composto con ammoniaca alcoolica in tubi chiusi a 155°-160°, lo trasforma facilmente ed in modo completo in una nitrobromoanilina, la quale, a causa della sua minore solubilità, trovasi dopo il raffreddamento sotto forma di prismi od aghi cristallizzati nei tubi. La soluzione ne contiene un altra quantità che dopo concentrazione si può precipitare coll'acqua. L'uno e l'altro prodotto si ricristallizzano una volta dall'alcool bollente, che li depone in grandi aghi trasparenti di color giallo rosso e aventi un leggerissimo riflesso azzurro. Sono

pochissimo solubili nell'acqua, anche bollente; si sciolgono abbastanza bene nell'alcool caldo, molto meno nel freddo; possiedono un leggiero odore aggradevole e fondono a 151°,4 sublimandosi parzialmente in piccole pagliette. Si discioglie difficilmente negli acidi; dalla soluzione in acido nitrico 1,38 s'ottiene dopo alcune ore ancor inalterata mediante l'aggiunta di acqua [1]; dopo un tempo maggiore subisce una trasformazione, e la soluzione fornisce colla potassa un derivato del fenol, che cristallizza in pagliette quasi incolori; fonde a 81°,4 e differisce decisamente dal binitroparabromofenol, più avanti descritto.

Riducendo la nitroparabromoanilina con stagno e acido cloridrico e trattando il prodotto con amalgama di sodio, si ottiene la metabiamidobenzina di Griess; trattandola invece col nitrito di etile, si trasforma in ortonitrobromobenzina, che colla distillazione nel vapor acqueo si ottiene incolora, e dopo essere stato cristallizzato dall'alcool fonde a 125°,5. Nel composto trovansi perciò il bromo, verso il residuo NH_2 nella posizione para, verso quello NO_2 nella orto; e finalmente il NO_2 ed il NH_2 fra loro nella meta, ed anch'esso composto appartiene alla serie 1,3,4, e può essere considerato o come bromometanitroanilina, o come nitroparabromoanilina, o anche come amido-ortonitrobromobenzina. La sua costituzione s'esprime collo schema:

NO_2

NH_2

Br

ed esso è identico col prodotto dell'azione del NH^3 sulla nitroparanitrobromobenzina (vedi binitrobenzine isomere).

Bibromonitroparabromanilina. La nitroparabromanilina, sospesa nell'acido cloridrico, ed esposta all'azione del bromo, arrivante

[1] Trattando questa soluzione subito dopo aver aggiunto un eccesso di nitroparabromanilina in polvere finissima, con una rapida corrente di acido nitroso, fino a che siasi quasi tutta disciolta, e precipitando indi la soluzione diluita e filtrata, con una soluzione di bromo in bromuro di potassio, s'ottiene un precipitato voluminoso giallo intenso, il quale, dopo essere stato lavato ed asciugato, scomposto coll'alcool assoluto fornisce la stessa nitroparabibromobenzina, che servì di punto di partenza per la anilina sostituita, il che dimostra che nell'azione dell'ammoniaca a 160° non avviene alcun spostamento.

mediante una corrente d'aria, cambia due atomi d'idrogeno contro due di bromo e si trasforma in una tribromometanitroanilina, che non può essere ottenuta per l'azione del bromo sulla metanitroanilina, visto che in tale ultimo caso, dopo sostituiti due atomi d'idrogeno con bromo, l'azione di questo cessa. Ripetuta cristallizzazione dall'alcool bollente rende facilmente pura la tribromometanitroanilina, che forma dei piccoli aghi giallo-citrini, fonde a 161°,4 e si volatilizza parzialmente coll'alcool. Questa sostanza ha la formola:

NO_2
NH_2
Br Br
Br

e si trasforma sotto l'influenza del nitrito di etile in una nuova modificazione della nitrotribromobenzina, fusibile a 111°,9 e corrispondente alla sinora mancante tribromobenzina 1,2,3 (vedi questa).

Altra nitroparabibromobenzina (fondente a 82°,6).

Questo prodotto, che prende anch'esso origine dall'azione dell'acido nitrico sulla parabibromobenzina, resta nelle ultime acque madri alcooliche, le quali separano per ultimo una sostanza oleosa, in cui formansi dopo qualche tempo grandi prismi incolori. Questi raccolti meccanicamente e ricristallizzati, forniscono laminette o prismi incolori, fondenti a 82°,6. Possono essere sublimati, e sono anche volatili col vapor acqueo. Se ottenuti per raffreddamento repentino d'una soluzione satura a caldo, sono opachi bianchi e hanno uno splendore di seta.

Siccome le quantità della sostanza delle quali poteva disporre non avrebbero potuto fornire una quantità sufficiente della corrispondente bibromobenzina per caratterizzarla col punto d'ebollizione, ecc., così non ho neppure tentato la riduzione della bibromoanilina, ma ho eseguito alcune altre esperienze che con sacrificio di assai meno materiale avrebbero dovuto metterne in chiaro la costituzione.

Riscaldai da prima la sostanza in tubi chiusi con ammoniaca, che difficilmente e soltanto al di sopra di 180° agisce, ma anche

in questo caso lentamente. Sperai ottenere una nuova nitroparabromoanilina:

H_2N Br
NO_2

la quale, trattata col nitrito di etile, poteva dare metanitrobromobenzina.

Il risultato però dimostrò non avvenire la reazione in quel modo, formandosi direttamente una nitroparafenilendiammina, solubilissima in acool, dal quale cristallizza in aghi rosso-bruni, e che col nitrito d'etile fornisce nitrobenzina.

Tentai anche di nitrare un'altra volta questa nitroparabibromobenzina, per vedere se alle volte si generasse un binitroprodotto identico a quello fondente a 117°,4 che risulta dalla nitrobibromobenzina fondente a 61°,6. Una miscela degli acidi nitrico e solforico fumanti agisce anche in grande eccesso e a caldo difficilmente e abbisogna un trattamento prolungato da 5 a 6 ore onde effettuare la reazione. Il prodotto risultante, di color giallo verde, è difficilissimamente solubile nell'alcool, e differisce completamente dall'altra binitroparabibromobenzina. La costituzione della nitroparabibromobenzina descritta si esprime (per esclusione) collo schema:

Br Br
NO_2

Nitroparabibromobenzina simmetrica. Le due sopradescritte bibromonitroaniline, le preparai non tanto per loro stesse, quanto per servirmene come mezzo di ottenere le sinora sconosciute modificazioni delle nitrobibromobenzina. Oltre al trattamento delle nitroaniline con bromo tentai molte altre vie per ottenere delle bibromonitroaniline, per le quali, come è facile avvedersi, sono possibili 16 modificazioni, di cui per sostituzione inversa del residuo NH_2:

3	dovrebbero dare	la nitrobibromobenzina	1,2,4 [1]	o	1,3,4 [2]
2	„	„	1,2,6	„	1,3,2
2	„	„	1,3,5	„	1,3,5
3	„	„	1,2,5	„	1,4,5
3	„	„	1,3,4	„	1,2,4
3	„	„	1,2,3	„	1,2,3.

Le molteplici esperienze che feci onde procurarmi un maggior numero delle nominate bibromonitroaniline non diedero se non o l'una o l'altra delle due già descritte modificazioni [3], e queste col nitrito di etile fornirono ambedue la stessa nitrobibromobenzina, che contiene i due atomi di bromo fra loro nella posizione para; e che passo a descrivere.

La sua preparazione non presenta difficoltà e riesce ugualmente bene colle due bibromonitroaniline (orto-e meta-). Bisogna servirsi di alcool assoluto, quasi saturo di acido nitroso, impiegarne un eccesso e mantenere questo eccesso durante la scomposizione, annettendo al pallone un lungo refrigerante. La reazione incomincia senza riscaldamento esterno, appena introdotto l'amidocomposto [4]; la miscela si riscalda spontaneamente, svolge dell'azoto e dei vapori di aldeide, e l'amidoderivato si discioglie. È opportuno impiegare verso la fine un leggero riscaldamento previa l'aggiunta d'un altro po' di nitrito d'etile. Pel raffreddamento cristallizzano degli aghi più o meno colorati, in grande quantità, e dalle acque madri risulta per l'evaporazione una seconda cristallizzazione di essi. Per purificarli si raccolgono sopra filtro, e dopo averli lavati con un po' di alcool, si sottopongono alla distillazione col vapor acqueo. In fine si cristallizza una o due volte il prodotto ottenuto dall'alcool bollente. In tal modo formansi dei cristalli costituiti da laminette assai sottili, di una larghezza di 2 a 3 mm. e di una lunghezza limitata soltanto dalla grandezza del vaso in cui avviene la cristallizzazione. In tubi

(1) Scritti in maniera che il gruppo NO_2 stia sempre al posto 1.

(2) Scritti in modo che i due primi numeri esprimano la posizione dei due atomi di bromo; mentre il terzo indichi il luogo del gruppo NO_2.

(3) Vedi azione del bromo sulle nitroaniline, e precisamente bibromoortonitroanilina e bibromometanitroanilina.

(4) Per la bibromoortonitroanilina è necessario impiegarla allo stato di polvere finissima, mentre per la bibromometanitroanilina ciò è superfluo a causa della sua assai maggiore solubilità.

lunghi ottengonsi cristalli di oltre 30 cm. di lunghezza. Questi cristalli possono essere piegati senza rompersi, sono elastici, quasi incolori e perfettamente trasparenti. Fondono a 104°,5 e possono essere sublimati. Dall'etere risultano invece grandi prismi e tavolette, trasparenti ed incolori anch'essi, aventi angoli di 45° e 90°, cristalli che non possono essere piegati senza clivarsi.

Questa nitrobibromobenzina è molto stabile; l'ammoniaca alcoolica concentratissima non agisce su di essa, anche se riscaldata la miscela in tubi chiusi a 215° per più settimane. Verso 220° pare avvenga scomposizione, la miscela si colora in bruno, si formano dei piccoli aghi rosso-bruni, e dopo poche ore di riscaldamento i tubi esplodono.

Una miscela degli acidi nitrico e solforico fumanti agisce lentissimamente su questa nitrobibromebenzina, che rispetto alla sostituibilità del suo idrogeno col gruppo NO_2, presenta la stessa resistenza che caratterizza la paranitrobromobenzina (1,3) fondente a 56°,4. In ambedue l'introduzione di un altro NO_2 riesce soltanto se s'impiegano i due acidi in istato concentratissimo, e se si fa agire per molto tempo un grandissimo eccesso di essi alla temperatura del bagno maria sul composto.

Nuova bibromoanilina. Riducendo la paranitrobibromobenzina (fondente a 104°,5) collo stagno e l'acido cloridrico, soprasaturando con potassa e distillando il tutto in una corrente di vapor acqueo, passa una nuova bibromoanilina, che cristallizza in aghi bianchissimi, fonde a 56°,5 e possiede delle proprietà basiche assai pronunciate. L'idroclorato cristallizza in aghi stiacciati, e può essere ricristallizzato facilmente dall'acqua, se questa contiene un po' di acido cloridrico. L'acqua pura, se aggiunta in grande quantità, scompone parzialmente questo sale.

Il nitrito di etile, se impiegato in eccesso e in presenza di alcool, agisce energicamente su questa bibromoanilina, trasformandola in una bibromobenzina. Questa si ottiene pura, distill'andola semplicemente col vapor acqueo, e sottoponendo il prodotto oleoso, dopo averlo asciugato con anidride fosforica, alla distillazione. Si ottiene in tal modo un unico prodotto ed in grande quantità rispetto alla bibromoanilina impiegata, prodotto che possiede il punto d'ebollizione, il peso specifico e tutte le altre proprietà della para-(1,3)bibromobenzina. Lo trasformai anche nei due nitrocomposti caratteristici, fondenti rispettivamente a 61°,6 e 82°,6.

Sostituendo con bromo il residuo NH_2, di questa bibromoanilina passando pel diazocomposto, s'ottiene la tribromobenzina simmetrica fondente a 119°,6 (vedi questa).

Pentabromoanilina. — Se si sospende l'or ora descritto idroclorato in molta acqua addizionata d'un po' di acido cloridrico, e si tratta il tutto con bromo allo stato di vapore sino a saturazione, risulta un precipitato voluminoso, bianco, che raccolto su filtro, lavato e asciugato si purifica facilmente disciogliendolo in una miscela di 1 vol. di alcool assoluto e 2 vol. di toluene. L'alcool solo scioglie anche al suo punto d'ebollizione pochissimo del composto. Per il raffreddemento ottengonsi grandi aghi piramidali, trasparenti e presentanti uno splendore quasi adamantino. La sostanza non fonde ancora a 222°. Fino ad ora non pervenni a sostituire con idrogeno il residuo NH_2 di questa sostanza, e preparare la pentabromobenzina, inquantochè il nitrito d'etile non agisce ad ordinaria temperatura e pressione su questa anilina sostituita, il che dipende probabilmente dalla difficile solubilità nell'alcool.

Costituzione della nitrobibromobenzina simmetrica. — In quanto concerne la struttura di questa benzina sostituita, abbiamo sufficienti dati per stabilire con tutta certezza la posizione dei due atomi di bromo fra loro, come pure quella in cui trovasi il residuo NO_2 verso uno di questi; mentre ci mancano ancora i fatti per provare il rapporto dello stesso gruppo verso l'altro atomo di bromo. La formazione della nitrobibromobenzina in quistione mediante la bibromometanitroanilina, che alla sua volta risulta per l'introduzione d'un atomo di bromo nella nitroortobromoanilina, o amidoparanitrobenzina (v. nitroortobibromobenzina, ecc.), dimostra che essa contiene il gruppo NO_2 rispetto ad un atomo di bromo nella posizione para (binitrobenzina ordinaria). D'altro canto risulta, dal comportamento del suo prodotto di riduzione e cioè della bibromanilina fondente a 56°,5, verso il nitrito di etile, che fornisce parabibromobenzina (v. p. preced.), la stessa posizione para pei due atomi di bromo fra loro. Questi due singoli fatti, presi insieme, diventano assai importanti, inquantochè da loro soli e senza dover ricorrere ad ipotesi di sorta, escludono per la nitrobibromobenzina di cui si tratta, *quattro* delle sei formule delle sei nitrobibromobenzine, e lasciano perciò per essa possibili le *sole due* formule:

Br NO_2 e NO_2 Br
Br Br

di cui la prima si dimostrerà in seguito essere la vera (vedi tribromobenzina simmetrica).

Nitrometabibromobenzina, ecc.

L'acido nitrico di 1,54 densità discioglie quasi istantaneamente la meta- (1,2) bibromobenzina; e la reazione è tanto più violenta, quanto è minore la purezza di questa. Un acido meno concentrato agisce con minore energia e richiede, se il composto bromurato è perfettamente puro, leggero riscaldamento per il compimento della reazione. Versando le formate soluzioni nell'acqua si separa un prodotto oleoso, che lentamente si trasforma in una massa pastosa. Da questa si estrae facilmente il prodotto principale disciogliendola a caldo nell'alcool assoluto, e ricristallizzando i cristalli, che si formano pel raffreddamento, più volte, e cioè una volta dall'acido acetico cristallizzabile e indi due o tre volte dall'alcool assoluto, nei quali solventi il composto è assai solubile. Quando è puro, forma dei lunghi aghi stiacciati aggruppati a guisa di ventaglio e d'una leggerissima tinta giallo-verdastra. Da soluzioni diluite risultano per l'evaporazione spontanea dei grandi prismi trasparenti, mentre un prodotto meno puro all'incontro suol cristallizzare in finissimi aghi bianchi. La sostanza pura fonde a 58°,6 e può essere sublimata se s'impiega leggerissimo calore. La nitrometabibromobenzina, come si dimostrerà in seguito, appartiene alla serie 1, 2, 4 [1] ed è il punto di partenza per la preparazione di varie sostanze nuove.

L'acido nitrico in presenza di acido solforico fornisce facilmente una binitrometabibromobenzina, che sino ad ora non potei studiare.

Per riduzione si forma una nuova bibromoanilina, cristallizzabile, bianca fondente a 80°,4, che si distingue dalla ordinaria per le sue energiche proprietà basiche. Il nitrato, mediante trasformazione in diazocomposto, perbromuro e scomposizione di questo con alcool, fornisce, come la bibromoanilina ordinaria, e come quella di Meyer, la tribromobenzina di Mitscherlich. Colla ultima bibromanilina, pare divida anche il comportamento contro il bromo, trasformandosi, dietro esperienze non ancora completa-

---

[1] Il gruppo NO_2 al posto 4.

mente terminate, nella tetrabromoanilina (descritta a pag. 143) fondente a 115°,3 e della struttura:

Br
NH_2
Br Br
Br

Nitrometabromoanilina. — Riscaldando per più giorni e in tubi chiusi la or descritta nitrometabibromobenzina, fondente a 58°,6, con un grande eccesso di ammoniaca alcoolica concentratissima alla temperatura di 180°-190°, essa si scompone facilmente ed in modo completo, formando a fianco di bromidrato di ammoniaca una nuova bromonitroamidobenzina, la quale essendo molto solubile nell'alcool, rimane completamente in soluzione. Per estrarla, si distilla la maggior parte dell'alcool, si precipita il residuo con acqua, e si cristallizza il copioso precipitato risultante dall'acqua bollente, o meglio da alcool molto diluito. Specialmente da questo risultano bellissimi cristalli sotto forma di aghi finissimi d'un magnifico color giallo canarino, fondenti a 104°,5. Questo prodotto coll'acido cloridrico concentrato fornisce un sale bianco ben caratteristico e assai bene cristallizzato, che è poco solubile nell'acido cloridrico concentrato, e che si scompone pel trattamento con acqua.

Con acido nitrico la base si scioglie sotto forma di soluzione incolora, la quale trattata con acido nitroso si trasforma rapidamente nel diazocomposto corrispondente, che col bromo in presenza di bromuro potassico fornisce un precipitato cristallino giallo chiaro, che coll'alcool rigenera la nitrometabromobenzina primitiva. Per la nitrometajodobromobenzina risultante per scomposizione dello stesso diazocomposto con acido jodidrico, vedi in seguito.

La nitrometabromoanilina si discioglie facilmente nel nitrito di etile, addizionato d'un po' d'alcool, con svolgimento di azoto e formazione di vapori di aldeide anche all'ordinaria temperatura. Compiuta la reazione, eliminando per mezzo della distillazione l'alcool e quella parte del nitrito etilico, rimasta inalterata, e aggiungendo dell'acqua al residuo, precipita una sostanza oleosa, che facilmente si può purificare distillandola col vapor acqueo e che indi si caratterizza quale paranitrobromobenzina (1, 3), fusibile a 56°,4.

Riducendo la nitrometabromanilina, risulta una fenilendiamina monobromurata, che trattata a caldo con amalgama di sodio, cambia lentamente il suo bromo contro idrogeno, trasformandosi in tal modo nella nota orto-(1,4)biamidobenzina, la quale coll'ossidazione fornisce del chinone.

Se si discioglie la nitrometabromoanilina in un grande eccesso di acido cloridrico diluito, e si fa passare mediante aspiratore una corrente di aria satura di bromo attraverso la soluzione, precipita dal liquido una sostanza cristallina pesante, formata da lucenti aghi piccolissimi di un color giallo-cromo chiaro. Questo precipitato, lavato che sia, asciugato e cristallizzato da una grande quantità di alcool concentrato e bollente, dà un prodotto perfettamente puro, che s'ottiene sotto forma di lunghi aghi stiacciati di color giallo cedrino con leggero riflesso azzurro, e che fonde a 202°,5. Queste proprietà, come pure i prodotti di scomposizione della sostanza (sostituendo il gruppo NH_2 con idrogeno, o con bromo) mettono fuori d'ogni dubbio l'identità della sostanza colla bibromoortonitranilina.

Risulta da ciò che precede che la nitrobromoanilina descritta fa parte dei derivati della serie 1, 2, 4 e riunisce rispetto ai posti degli atomi d'idrogeno sostituiti, tutte e tre le possibili posizioni, inquantochè il bromo trovasi rispetto al residuo NH_2 nella posizione meta (pirocatechina 1,2) e verso il residuo NO_2 nella para (resorcina 1,2) mentre NH_2 e NO_2 fra loro stanno nella orto (idrochinone 1,4).

Per tanto questa bromonitroanilina può essere considerata collo stesso diritto, o come nitrometabromoanilina, o come bromoortonitroanilina o finalmente anche come amidoparanitrobromobenzina, e la sua costituzione s'esprime collo schema:

NO_2

Br

NH_2

mentre alla nitrometabibromobenzina impiegata per la preparazione della detta anilina sostituita, appartiene la formola:

NO_2

Br

Br

formola che trova una ulteriore conferma nella trasformazione della sostanza in tribromobenzina ordinaria (vedi in seguito).

Una sostanza del tutto identica alla or descritta nitrometabromoanilina risulta, se si discioglie la metabromoacetanilide (vedi pag. 145) in acido nitrico di 1,54 p. s., e se si saponifica con potassa la nitrometabromoacetanilide, che si separa in aghi incolori, versando la soluzione dopo qualche minuto in acqua.

Mononitroderivati delle bicloro-, clorobromo-, clorojodo-, bromojodo- e bijodo-benzine.

Mononitrobiclorobenzine e prodotti di trasformazione.

Nitroortobiclorobenzina. — $C_6Cl.H\ NO_2.Cl.H_2$. Ottenuta secondo il metodo di Jungfleisch, cristallizza dall'alcool in grandi prismi e tavolette trasparenti e leggiermente colorati in giallo-verde. Fonde a 54°,6 ed è facilmente volatile col vapor acqueo. Il composto, trattato a caldo con una miscela di acido nitrico e solforico fumanti, si trasforma in un miscuglio di due binitroortobiclorobenzine α e β, cristallizzanti l'una in laminette leggermente tinte in giallo-verde fondenti a 104°,9, e l'altra in aghi stiacciati, o in prismi incolori, fondenti a 101°,5 e che si separano mediante cristallizzazione sistematica dall'alcool, nel quale il composto α è meno solubile [1].

Nitroortocloroanilina.— $C_6 . Cl . H . NO_2 . NH_2 . H_2$. La nitroortobiclorobenzina riscaldata con ammoniaca alcoolica in tubi chiusi a 165° circa, scambia facilmente un atomo di cloro contro un residuo di ammoniaca. Dopo 12 ore è compiuta la trasformazione, e nel tubo trovasi un'abbondante cristallizzazione di cloridrato di ammoniaca in un liquido giallo-arancio. Per purificare l'anilina formatasi, si elimina per distillazione la maggior parte dell'alcool, e si precipita la rimanente soluzione ancor tiepida coll'acqua. Risulta un copioso precipitato cristallino e di color giallo-arancio, che si lava con acqua e che si cristallizza dall'acqua bollente.

Per il raffreddamento formansi dei magnifici aghi alquanto stiacciati, intensamente colorati in giallo-arancio cupo [2], aventi

---

[1] Rispetto alla costituzione di queste due sostanze, vedi pag. 167.

[2] Il colore è più cupo di quello del composto bromurato, diversità proveniente dal maggior spessore dei cristalli.

un leggiero odore caratteristico, e fondenti a 116°,4, cioè ad una temperatura più elevata del derivato bromurato corrispondente. Dall'alcool, nel quale il composto è solubilissimo, risultano per spontanea evaporazione degli aghi aggruppati a sfere, di colore ancor più scuro e che raggiunge quasi il rosso-mattone chiaro. La sostanza è già alle ordinarie temperature un po' volatile, e anche a grande distanza tinge la carta, ecc., in giallo. La sua costituzione è senza dubbio:

NH_2

NO_2

Cl

per la ragione che il prodotto col nitrito di etile dà paranitroclorobenzina fusibile a 48°, mentre per riduzione di esso e prolungato trattamento della formatasi bromobiamidobenzina con amalgama di sodio risulta lentamente la (1, 2) fenilendiamina di Griess.

In quanto alla nitroortocloroiodobenzina nella quale trasformasi la anilina descritta per sostituzione del suo gruppo NH_2 con jodio vedi in seguito.

Bromonitroortocloroanilina. — $C_6.Cl.H.NO_2.NH_2.Br.H.$ Trattando la descritta nitroortocloroanilina, dopo averla sospesa allo stato di polvere fina in un grande eccesso di acido cloridrico di concentrazione media, mediante aspiratore coi vapori di bromo, sino a saturazione, aumenta d'assai il volume del precipitato e s'ottiene un prodotto microcristallino, di color giallo-cromo.

Questo lavato con acqua, asciugato e cristallizzato dall'alcool bollente, fornisce dei lunghi aghi trasparenti, molto splendenti, di color giallo-arancio chiaro e molto rassomiglianti al picrato potassico, col quale dividono il tricroismo. Fondono a 106°,4 e possono essere sublimati. Il composto ha la costituzione:

Cl

Br NO_2

NH_2

e se trattato con alcool saturo di acido nitroso, fornisce nitroclorobromobenzina simmetrica (vedi in seguito).

Nitroparabiclorobenzina. — $C_6Cl.H.Cl.NO_2.H_2$. Versando la parabiclorobenzina in acido nitrico di 1,54 densità, avviene una reazione violentissima; la biclorobenzina galleggiando dapprima sull'acido nitrico, si discioglie rapidissimamente, e versato il tutto nell'acqua, precipita una miscela di varii nitrocomposti, difficilmente separabili in modo completo l'uno dall'altro. Il prodotto principale è un binitrocomposto poco solubile nell'alcool, dal quale si separa in scaglie leggermente colorate in giallo-verde e dotate d'uno splendore quasi argenteo. Eliminato questo prodotto, formansi per concentrazione del liquido rimanente degli aghi piramidali e trasparenti, che possiedono press'a poco l'apparenza della metanitrobromobenzina (1,2), mentre rimane una notevole quantità d'una sostanza oleosa come acque madri. Si ottiene più facilmente e quasi come unico prodotto la nitroparabiclorobenzina, impiegando dell'acido nitrico più diluito (10 parti acido di 1,54 e 1 parte di acqua) e riscaldando leggermente se il composto tarda a sciogliersi. Precipitata e lavata con acqua e indi ripetutamente cristallizzata dall'alcool concentrato, risultano degli aghi piramidali, lunghissimi, trasparenti e di una leggiera tinta giallo-verdastra. Essi fondono a 32°,2 e sono abbastanza solubili nell'alcool freddo, solubilissimi nell'alcool bollente, e in qualunque proporzione nell'etere. La sostanza possiede la costituzione, raffigurata dallo schema:

NO_2
Cl
Cl

come si dimostrerà in seguito. Vani riuscirono i tentativi per ottenere la sostanza in cristalli misurabili, servendosi di altri solventi.

Con acido nitrico concentratissimo, e meglio in presenza di acido solforico, il composto si trasforma in *binitroparabiclorobenzina*, che nello stato puro fonde a 103°, e che da una miscela di alcool ed etere cristallizza in magnifici prismi trasparenti, aventi una leggerissima tinta verde-mare, e finalmente se trattata con potassa (concentrata di $^1/_6$) fornisce, oltre a cloruro potassico, un binitroparaclorofenato di potassa. Questo è giallo, poco solubile nell'acqua e dà un binitroparaclorofenol, che rispetto a tutte le sue proprietà presenta la massima analogia col corrispondente composto bromurato, che si trova descritto in seguito.

Nitroparacloroanilina. — $C_6.Cl.H.NH_2.NO_2.H_2$. Per un riscaldamento della or descritta nitroparabiclorobenzina con ammoniaca alcoolica in tubi chiusi a 160°, continuato per 8 a 12 ore, formasi un precipitato cristallino di sale ammoniaco, mentre la soprastante soluzione alcoolica ha acquistato un color giallo chiaro. Distillando una parte dell'alcool ed allungando il residuo con acqua tiepida, formasi un precipitato cristallino costituito da scaglie ed aghi stiacciati, aventi un magnifico color giallo. Triturati, lavati con acqua e cristallizzati dall'alcool bollente, forniscono la nitroparacloroanilina allo stato puro in lunghissime laminette, di vari millimetri di larghezza, ma di minimo spessore. La sostanza così ottenuta fonde a 123°,2 e incomincia verso 112° a sublimare, formando delle pagliette, aventi lo stesso punto di fusione.

Si discioglie facilmente nell'acido cloridrico concentrato, ed anche nell'acido nitrico incoloro, formando soluzioni incolori, dalle quali l'acqua separa nuovamente la base inalterata. È questa assai più solubile nell'alcool del composto bromurato corrispondente. La sua costituzione s'esprime:

NO_2

NH_2

Cl

Con una soluzione di nitrito d'etile in alcool, producesi immediatamente scomposizione; con abbondante sviluppo di gas formasi dell'ortonitroclorobenzina (1,4), la quale, dopo la distillazione nel vapor acqueo, fonde a 83°,3. Riducendo questa, nitrocloroanilina con stagno ed acido, cloridrico, risulta monoclorometabiamidobenzina, che con un prolungato trattamento con amalgama di sodio si trasforma nella meta-(1,2)biamidobenzina di Griess, e che si riconosce facilmente mediante il caratteristico comportamento con cloruro ferrico, ecc.

La nitroparaclorobromobenzina e la nitroparabromoiodobenzina, che risultano dalla descritta nitroparacloroanilina per sostituzione del suo residuo NH_2 con bromo o jodio, sono descritte in seguito.

Nitroparabiclorobenzina simmetrica. — $C_6.Cl.H.Cl.H.NO_2.H$. Disciogliendo la ortonitroanilina in un grande eccesso di acido cloridrico

diluito, trattando la soluzione con una lentissima corrente di cloro, e mantenendola fredda, formasi un abbondante precipitato giallo, d'aspetto poco cristallino, inquinato da una specie di resina bruniccia. Questo precipitato lavato con acqua ed asciugato, si tratta con una grande quantità di alcool bollente, che lascia indisciolte sul filtro delle pagliette di splendore metallico, facilmente riconoscibili per tetraclorochinone, o cloranilo. La soluzione alcoolica deposita per raffreddamento una specie di magma cristallino di color giallo-sporco, mentre nelle brune acquemadri rimane disciolta la sopradetta sostanza resinosa. Il prodotto cristallino consta principalmente di *bicloroortonitroanilina* contenente sempre però piccole quantità di cloranilo. Non avendo potuto, malgrado le ripetute cristallizzazioni, eliminare completamente il cloranilo, sottoposi senz'altro la nitroanilina clorurata, quando era divenuta di color giallo-puro, all'azione del nitrito d'etile, ritenendo molto probabile, che la nitrobiclorobenzina risultante dovesse essere facilmente separabile dal cloranilo; e così avvenne. Perocchè distillata la maggior parte dell'alcool, ecc., e sottoposto il residuo, previa aggiunta di potassa, alla distillazione nel vapor acqueo, si ottenne la nitroparabiclorobenzina allo stato puro, mentre il cloranilo restò nel pallone allo stato di cloranilato.

Questa benzina sostituita, cristallizzata dall'alcool bollente; s'ottiene in lunghissime laminette, di 5 a 6 millimetri di larghezza e di piccolo spessore.

I cristalli sono quasi incolori, perfettamente trasparenti e possono essere piegati senza rompersi. Fondono a 65°,4, e del resto possiedono le proprietà fisiche e chimiche del corrispondente composto bromurato (descritto a pag. 182), salvo la solubilità in alcool che è maggiore. Sopra di essi l'ammoniaca in tubi chiusi anche ad elevatissime temperature non esercita reazione di sorta; vengono ridotti dallo stagno ed acido cloridrico, trasformandosi in una nuova bicloroanilina, che alla sua volta sotto l'influenza del nitrito di etile fornisce para-(1,3)biclorobenzina.

Nitroclorobromobenzine.

Nitroortoclorobromobenzina. La ortoclorobromobenzina, descritta a p. 158, si comporta coll'acido nitrico concentratissimo in tutto come il corrispondente composto bibromurato; e il precipitato cri-

stallino, che risulta dalla soluzione nitrica, dietro l'aggiunta di acqua, previo asciugamento cristallizzato dall'alcool, fornisce dei cristalli, che rispetto a tutte le loro proprietà occupano un posto di mezzo fra la nitroortobicloro- e la nitroortobibromobenzina.

Il loro punto di fusione è 68°,6, e si mantiene costante anche dietro cristallizzazioni ripetute.

Riscaldando il prodotto con ammoniaca in tubi chiusi per 10 a 12 ore a 16°, avviene scomposizione e si forma una sostanza, che presenta la più grande analogia colla nitroortobromoanilina, colla quale ha di comune anche il punto di fusione 111°,4. Dietro questi fatti pare essere la sostanza un corpo unico, e non una miscela, ed avrebbe la costituzione:

Cl

NO_2

Br

I risultati però, a cui pervenni con una nitroparaclorobromobenzina, preparata per via diretta, fanno desiderare un'analisi completa della or descritta anilina, onde poter stabilire con certezza l'assenza del cloro; ciò che non feci, perchè non aveva ancor in quell'occasione la conoscenza degli accennati fatti.

Nitroparaclorobromobenzina. $C_6 . Cl . H . Br . NO_2 H_2$. La nitroparacloroanilina mescolata con acido nitrico di 1,38, sottoposta all'azione d'una corrente di acido nitroso, si discioglie tosto completamente e la soluzione fornisce, con una soluzione di bromo in bromuro di potassio, un copioso precipitato cristallino. Questo, raccolto su filtro, lavato con acqua, e asciutto che sia, scomposto con alcool assoluto, fornisce una nitroparaclorobromobenzina, che in base al processo di preparazione deve avere la costituzione:

NO_2

Br

Cl

Purificandola per distillazione nel vapor acqueo, e ripetuta cristallizzazione dall'alcool, nel quale è molto solubile, si ottiene sotto forma di aghi di leggiero colore giallo-verdognolo, e fon-

denti a 49°,5. Riscaldata con ammoniaca alcoolica in tubi chiusi a 160°, rigenera la nitroparacloroanilina.

Un'altra *nitroparaclorobromobenzina* della stessa serie 1,3,4 e della costituzione:

NO_2
Cl
Br

dovrà con grande probabilità ottenersi, trattando la paranitroclorobromobenzina pura con acido nitrico. A quest'occasione volli tentare la preparazione della paraclorobromobenzina senza ricorrere all'impiego del cloruro di platino, e sottoposi della acetanilide sospesa nell'acqua all'azione del cloro, sospendendo la corrente quando l'aumento subíto dal prodotto, corrispondeva ad 1 mol. di cloro. Attraverso tale miscela feci passare una corrente di aria satura di bromo, e di questo pure impiegandone 1 mol. Il prodotto lavato con acqua ed asciugato, venne saponificato con potassa e indi sottoposto a distillazione col vapor acqueo. Dalla miscela complessa si eliminarono, mediante l'acido cloridrico nel modo conosciuto, le aniline mono- e tri- sostituite, e il prodotto rimanente lo si scompose col nitrito d'etile. Le ottenute benzine bisostituite, purificate colla distillazione nel vapor acqueo, si frazionarono rigorosamente, previo asciugamento con anidride fosforica. Si prevedeva che questa miscela doveva contenere almeno tre prodotti, cioè parabiclorobenzina, paraclorobromobenzina e parabibromobenzina, e si aspettava di trovare predominante il secondo di questi 3 prodotti. La distillazione frazionata, molte volte ripetuta, diede in fatto della parabicloro- e della parabibromobenzina pure, e fornì una sostanza avente il punto d'ebollizione costante 196°, oltre due frazioni distillanti l'una fra 172-196° e l'altra fra 196° e 219°.

Fra questi diversi prodotti il corpo bollente verso 196° era quello ottenuto in maggior quantità. Corrispondeva difatti, rispetto alla sua composizione alla clorobromobenzina. Lo si trattava coll'acido nitrico concentratissimo, col quale produsse già a freddo energica reazione. Dalla soluzione versata nell'acqua si separava una massa semifluida, che presto cristallizzava. Cristallizzata ripetutamente dall'alcool, si ottennero dei lunghi aghi, leggermente

colorati in giallo verde, che presentavano la massima analogia colla nitroparabiclorobenzina:

$$\text{NH}_2\text{—}C_6H_3\text{(Cl)(Cl)}$$

e fondevano a 46°,8. Questo punto di fusione, che anche per cristallizzazioni molte volte ripetute, si mantenne costante, è esattamente intermedio fra quelli della nitroparabicloro- e della nitroparabibromobenzina, che furono trovati a 32°,2 e 61°,6, e l'analisi della sostanza dimostrava la presenza in quantità equivalenti del cloro e del bromo.

Riscaldato il prodotto con ammoniaca in tubi chiusi per un giorno a 160°, si trasforma in una anilina sostituita, che si purifica nel modo indicato per la nitroparacloroanilina. Ottengonsi dalla soluzione alcoolica dei grandi cristalli, assai rassomiglianti di aspetto a quella nitroparacloroanilina, eccezione fatta per il suo un po' più scuro colore e per la minore solubilità. per le quali proprietà sta fra il derivato clorurato ed il bromurato. Lo stesso dicasi pel suo punto di fusione di 137°, che è la media aritmetica di quelli appartenenti ai due nominati composti. L'analisi dimostrò contenere la sostanza su 12 atomi di carbonio esattamente un atomo di cloro ed uno di bromo; dal che deduciamo essere necessariamente una miscela a molecole uguali di nitroparacloroanilina con nitroparabromoanilina. I tentativi fatti per scinderla nei suoi componenti non diedero il desiderato risultato; nasce quindi il dubbio che anche il nitrocomposto impiegato non sia altro, che una miscela a molecole uguali delle due sostanze:

$$NO_2\text{—}C_6H_3\text{(Cl)(Br)} \quad \text{e} \quad NO_2\text{—}C_6H_3\text{(Br)(Cl)}$$

Quel prodotto amidato or ora descritto, col nitrito d'etile si scompone, ed il composto risultante, purificato per distillazione nel vapor acqueo e ripetutamente cristallizzato dall'alcool, diede varii prodotti, nel meno solubile dei quali era facile ravvisare la

ortonitrobromobenzina, fondente 125°,5; mentre dalle ultime acque madri separaronsi alcuni grandi aghi stiacciati fondenti a 80°,3, e che anche nel loro aspetto rassomigliavano assai alla ortonitroclorobenzina.

Nitroclorobromobenzina simmetrica. – $C_6Cl.H.Br.H.NO_2.H$. La bromonitroortocloroanilina descritta a p. 190, messa in contatto con un grande eccesso di nitrito di etile, contenente dell'alcool assoluto, si scioglie già lentamente all'ordinaria temperatura, e nello stesso tempo si sviluppa dell'azoto e si produce dell'aldeide, mentre la miscela si riscalda spontaneamente.

Se si prende la cura di impedire una reazione troppo violenta e se si mantiene sempre un eccesso di nitrito, risulta una soluzione poco colorata, che pel raffreddamento deposita lunghi aghi stiacciati quasi incolori. Questi si purificano completamente, sottoponendoli, dopo averli lavati con un po' d'alcool, alla distillazione nel vapor acqueo. La sostanza cristallizza indi in lunghe laminette strette e di piccolo spessore, e costituisce l'anello di congiunzione fra il corrispondente derivato clorurato e quello bromurato, coi quali ha di comune anche la straordinaria stabilità verso l'ammoniaca ed altri agenti. Il punto di fusione si trovò a 82°,5 e vi si mantenne anche dopo ripetute cristallizzazioni e dopo la sublimazione del composto, dimodochè pare non trovarsi nella media aritmetica fra quelli dei due composti citati, come per composizione e struttura a priori era lecito aspettarsi. La costituzione del composto è senza dubbio.

NO_2 Br

Cl

Nitroclorojodobenzine.

Nitroortoclorojodobenzina. $C_6Cl.H.NO_2.I.H_2$. La nitroortocloroanilina, fondente a 116°,4, se trattata in seno a dell'acido nitrico di 1,38 coll'acido nitroso, si scioglie prontamente e si trasforma in un diazocomposto. Versando la soluzione in un eccesso di acido jodidrico, dopo averla convenientemente diluita con acqua e filtrata, avviene una energica reazione, che si completa se si riscalda la miscela per qualche tempo a bagnomaria. La massa semifluida separatasi, contiene molto jodio libero, che si toglie

con una soluzione concentrata di potassa. Indi si raccoglie il prodotto dopo completo raffreddamento su filtro, lo si lava con acqua, e lo si cristallizza due o tre volte dall'alcool caldo, nel quale è assai solubile. Pel raffreddamento ottengonsi bellissimi aghi aggruppati a sfere che pel loro aspetto esteriore presentano la massima rassomiglianza colla tribromoparanitroanilina (pag. 164). Soltanto il loro colore è forse un tantino più chiaro. La sostanza fonde a 63°,3, può essere volatilizzata senza scomporsi, e possiede in base alla sua preparazione la struttura espressa dallo schema:

I
NO_2
Cl

Un prodotto, che probabilmente per la posizione del gruppo NO_2 differisce dal precedente, si forma per l'azione dell'acido nitrico 1,52 sulla ortojodoclorobenzina disciolta in un grande eccesso di acido acetico glaciale.

Nitroparaclorojodobenzina. C_6. Cl. H. I. NO_2 H_2. La nitroparacloroanilina, se trattata nel modo or descritto per la nitroortocloroanilina, fornisce un prodotto di color giallo-paglierino, che cristallizza da una miscela di alcool ed etere in grandi prismi ben sviluppati, fondenti a 63°,4. Il prodotto è facilmente volatile col vapor acqueo, e mentre è molto solubile nell'alcool caldo, si scioglie poco nell'acool freddo. Il primo dei due schemi seguenti esprime la sua costituzione,

NO_2 — I — Cl NO_2 — Cl — I

mentre il secondo dev'essere attribuito al composto risultante qual prodotto principale dell'azione dell'acido nitrico concentratissimo sulla paraclorojodobenzina, prodotto del quale non ho potuto completare l'investigazione. È un poco più chiaro del precedente, e si distingue da questo principalmente pel suo più alto punto di fusione ed una totalmente diversa forma cristallina.

Nitrobromojobenzine.

Nitroortobromojodobenzina. $C_6.Br.H.NO_2.I,H_2$. Se si scompone con acido jodidrico diluito la soluzione del diazocomposto, risultante dal trattamento con acido nitroso d'una miscela di metanitroortobromoanilina ed acido nitrico, e se si purifica il prodotto nel modo descritto per la nitroortoclorojodobenzina, risulta una sostanza fondente a 90°,4 e che nel suo aspetto non si distingue in modo alcuno dalla tribromoparanitroanilina. Essa possiede la costituzione:

I
NO_2
Br

Nitroparabromojodobenzina. $C_6Br.H.I.NO_2.H_2$. La metanitroparabromoanilina, stemperata con acido nitrico di 1,38, sottoposta all'azione di una energica corrente di acido nitroso, si scioglie lentamente. Quando la soluzione non precipita più coll'acqua, la si diluisce fortemente con questa, e dopo averla filtrata, la si versa in un grande eccesso di acido jodidrico, riscaldando indi il tutto a bagnomaria. Il prodotto solido, che si separa, si lava con potassa, si distilla col vapor acqueo, e se ne completa la purificazione cristallizzandolo dall'alcool.

Ottengonsi grandi cristalli trasparenti di color giallo intenso, e nella loro forma completamente distinti dall'isomero descritto qui appresso. Fondono a 83°,5, e riscaldati in tubi chiusi con ammoniaca alcoolica a 180°, dànno insieme a joduro ammonico, della nitroparabromoanilina fusibile a 151°,4. La costituzione del composto è per conseguenza:

NO_2
I
Br

Altra nitroparabromojodobenzina. Trattando la parabromojodobenzina con leggiero riscaldamento con acido nitrico concentratissimo sino a completa soluzione, e versando questa in acqua,

risulta un precipitato cristallino, leggermente colorato in giallo, che rappresenta una miscela di almeno due nitrocomposti.

Mediante ripetute cristallizzazioni dall'alcool concentrato e bollente si separa facilmente il prodotto principale, mentre il secondo composto, che è nelle acque madri e che si presenta sotto forma di aghi quasi bianchi; è di difficile purificazione. In quanto concerne il composto principale, esso cristallizza dall'alcool pel raffreddamento in prismi od aghi di color giallo-citrino e fonde a 126°,8.

L'evaporazione spontanea d'una sua soluzione in una miscela di alcool ed etere fornisce invece grandi tavolette rettangolari, trasparenti di color giallo-arancio chiaro. Il composto nell'alcool e nell'etere si scioglie assai più facilmente del corrispondente derivato bijodurato ed è d'altra parte in questi solventi meno solubile del prodotto bibromurato. La sua costituzione è probabilissimamente:

NO_2
Br
I

inquantochè il composto, riscaldato con ammoniaca alcoolica in tubi chiusi a 175°, si trasforma in nitrojodoanilina affatto identica alla nitroparajodoanilina descritta in seguito.

Il prodotto che rimane nelle acque madri e che cristallizza nei detti aghi incolori, assai probabilmente possiede la costituzione:

Br
NO_2
I

e su di esso mi riservo di ritornare in altra occasione.

Nitrometajodobromobenzina. C_6 I. Br. H. NO_2. H_2. La nitrometabromoanilina sottoposta al trattamento, pel quale dalla nitroortobromoanilina si passa alla nitroortobromojodobenzina, fornisce un prodotto poco solubile nell'alcool e cristallizzante a norma della concentrazione in aghi, o in grandi prismi quasi incolori, aventi

appena una leggerissima tinta giallo-verdastra. Fonde a 106° e possiede la costituzione.

NO_2 / Br / I

Coll'ammoniaca alcoolica si scompone lentissimamente, e richiede anche a 190° molti giorni per completare la reazione, per la quale si produce nitrometabromoanilina.

Nitrometajodobromobenzina dalla metajodobromobenzina C_6. I. Br. H. NO_2. H_2. L'acido nitrico concentratissimo agisce violentemente sulla parabromojodobenzina, disciogliendola prontamente senza che si separi del jodio. La soluzione, versata nell'acqua, dà un precipitato che, lavato, asciugato e cristallizzato dall'alcool, fornisce come prodotto principale una nitrometajodobromobenzina fondente a 106°,1, e questa identica alla precedente. Nelle acque madri rimangono prodotti con punti di fusione più bassi, che finora non mi fu dato studiare.

Nitrobijodobenzine.

Nitroortobijodobenzina non potei preparare, inquantochè la orto-(1,4) bijodobenzina (dalla jodoanilina ordinaria) si scompose sempre coll'acido nitrico concentratissimo, con eliminazione di un atomo di jodio, qualunque fosse il modo col quale feci agire queste sostanze. Tanto a caldo quanto a freddo, con o senza intervento di acido acetico, risultò sempre jodio libero e ortonitrojodobenzina fusibile a 171°,5 [1].

---

[1] A questo punto si legge nell'originale (*Gazz. Chim. ital.*, vol. IV, p. 385-386) la descrizione di una *nitroparabijodobenzina* e della *nitroparajodoanilina* da essa risultante. I dati ivi riportati erroneamente, in seguito al tramestìo verificatosi nel cambio di sede della Scuola Sup. di Agricoltura (v. nota a pag. 228) riguardano invece i corrispondenti *binitrocomposti* e precisamente la *binitroparabijodobenzina* e la *binitroparafenilendiammina.*

Costituzione dei principali prodotti di sostituzione del fenol.

Oltre alle esperienze, già in diverse occasioni menzionate, ne istituii delle altre onde connettere, per quanto possibile, i principali derivati di sostituzione del fenol colle descritte aniline sostituite e coi prodotti di sostituzione immediata della benzina. Ed indicherò ora i principali risultati.

I monobromofenoli isomeri.

In altra occasione descrissi [1] una sostanza avente la composizione del monobromofenol, e che ottenni facendo reagire direttamente il bromo sul fenol e purificando il prodotto mediante distillazione frazionata nel vuoto. Questo prodotto, sotto l'azione del pentabromuro di fosforo, fornì la bibromobenzina solida ordinaria, e siccome questa può essere ottenuta, sostituendo con bromo i gruppi NO_2 e NH_2 della nitroanilina ordinaria, fondente a 145°,9, la quale per sostituzione dei medesimi gruppi con due residui OH si trasforma in idrochinone [2], così considerava quel bromofenol come ortobromofenol. D'altra parte, trattando questo stesso bromofenol allo stato di etere metilico con anidride carbonica in presenza di sodio, ottenni l'acido metilossibenzoico [3], corrispondente all'ossibenzoico di Gerlandt. Dal che si dedusse che quest'acido dovesse appartenere coll'idrochinone alla medesima serie, ossia a quella dei miei ortoderivati. Il fatto che nella trasformazione dei derivati benzinici monosostituiti in bisostituiti si forma sempre una miscela di varî corpi isomeri, come nelle pagine precedenti dimostrai per tutte le sostanze da me studiate, destituendo dalle fondamenta le sopradette deduzioni, m' indusse a ripigliare lo studio dei monobromofenoli. Cercai di prepararli con metodi evitanti, per quanto possibile, la contemporanea formazione di più isomeri, e che perciò mi garantissero l'individualità del composto risultante [4]. Come punto di partenza presi dei

---

(1) *Ann. Chem. Pharm.*, vol. 137, pag. 200.

(2) *Comptes Rendus*, vol. 63, pag. 564.

(3) *Bulletin de l'Acad. Roy. de Belgique*, v. 24, pag. 155.

(4) Frattanto Huebner (*Berliner Berichte*, 1863, pag. 170) riesci ad isolare dal prodotto dell'azione del bromo sul fenol disciolto in acido acetico, un

composti già bisostituiti, vale a dire le tre monobromoaniline pure, composti che oltre al rispondere alle chieste condizioni dovevano direttamente connettere i bromofenoli risultanti, colle tre serie.

Le tre monobromoaniline pure si trasformarono in nitrati, questi si stemperarono con acqua contenente dell'acido nitrico (1), e la poltiglia risultante si trattò con acido nitroso, sino a raggiungere completa soluzione, mantenendo fredda la miscela.

La soluzione addizionata, sotto raffreddamento, di acido solforico diluito, si versò nell'alcool assoluto, pure raffreddato, e si aggiunse al tutto dell'etere sinoachè il precipitato, da questo prodotto, cessò di aumentare. Il solfato di diazobromobenzina cristallizzato così ottenuto, lavato con etere ed asciugato nel vuoto, si fece bollire in un ampio pallone, munito di refrigerante a ricadere, con una grande quantità d'acqua. I prodotti furono estratti con etere, distillati prima nel vapor acqueo, indi nel vuoto, e quest'ultima operazione la si fece temendosi la scomposizione sotto la ordinaria pressione, non essendo in quell'epoca ancor pubblicate le sotto indicate esperienze di Huebner. La orto-(1,4) e la para-(1,3) bromoanilina forniscono in tal modo i corrispondenti bromofenoli in notevoli proporzioni, mentre il meta-(1,2)composto diede sempre il fenol bromurato in quantità relativamente piccola, con simultanea formazione di sostanze resinose, che il vapor acqueo non esporta.

L'ortobromofenol (2) corrispondente all'ordinaria nitroanilina dalle anilidi, è affatto identico al bromofenol che Huebner ottenne cristallizzato, raffreddando il prodotto dell'azione del bromo sul

---

monobromofenol cristallizzabile, fondente fra 63° e 64°, ed ammise dietro alcune esperienze sui nitrocomposti, che il mio prodotto primitivo sia probabilmente una miscela di due monobromofenoli isomeri, e cioè del cristallizzabile e di uno liquido, il quale ultimo non gli fu dato di isolare.

(1) Pel metacomposto occorre impiegare una rilevante quantità di acido nitrico.

(2) Dalle ortomononitroanilina risulta nello stesso modo il clorofenol cristallizzabile di Dubois, che per ciò corrisponde all'idrochinone, di modo che la trasformazione dello stesso clorofenol in resorcina, che Faust asserisce (*Berliner Berichte*, 1874, pag. 1022) aver realizzata mediante fusione con potassa, deve riferirsi, o alla impurezza del prodotto, o alla troppo elevata temperatura, che produsse trasposizione molecolare (vedi pag. 128) ed anche il nuovo acido jodobenzolsolforico, che sarà descritto nel fascicolo seguente.

fenol in soluzione acetica. Il punto di fusione lo trovai a 66°,4. L'acido nitrico monoidrato, agendo sul composto in seno a dell'acido acetico, fornisce, a seconda che agiscono 1 o 2 molecole dell'acido, o il monobromometanitrofenol di Brunck, fondente a 88°, o il binitromonobromofenol, fondente a 75°,6 e ottenuto per la prima volta da me nel 1865 (1).

Il *metabromofenol* è un olio incoloro, di odore spiacevole, che io non potei solidificare, raffreddandolo. E identico al composto che ottenni nel 1869 (2) per scomposizione del bromoplatinato del diazocomposto, che risulta trattando con alcool quasi saturo di acido nitroso il metaamidofenol, corrispondente al nitrofenol volatile. Sotto l'azione dell'acido nitrico in soluzione acetica diede un unico prodotto e precisamente il monobromobinitrofenol di Laurent, fusibile a 118°,2 (vedi questo composto in seguito).

Il *parabromofenol* lo ottenni pure liquido. Non avendolo finora potuto completamente investigare, mi limito ad accennare, che i prodotti che risultano per l'azione del bromo e dell'acido nitrico su di esso, sono affatto differenti da quelli che ottengonsi nelle stesse circostanze dai due altri bibromofenoli. Il bromo, impiegato in eccesso, forma già a freddo, a quanto pare, tetrabromofenol, mentre fra i diversi prodotti nitrici trovasi un binitromonobromofenol, che pare sia identico a quello fondente a 91°,5, che ottenni per l'azione della potassa sulla binitroparabibromobenzina fusibile a 117°,4, e che più innanzi si troverà descritto. Del resto mi riservo di ritornare su questi composti, come pure sui tre bromoanisoli, che preparai (il metanitrocomposto in via indiretta) in rilevanti quantità per lo studio delle loro proprietà fisiche.

Siccome il monobromofenol ottenuto dal fenol in via diretta mi fornì nel 1865, sotto l'azione dell'acido nitrico il binitrobromofenol corrispondente all'ortobromofenol, mentre Huebner nelle stesse circostanze ottenne un altro binitrobromofenol, corrispondente invece al metabromofenol, resta provato che nell'azione del bromo sul fenol formasi di fatto l'orto- (1,4) e il meta- (1,2) composto, come Huebner suppose. Se ora si ammette per gli acidi anisico, metilossibenzoico e metilsalicilico, come ciò è assai probabile, rispettivamente le posizioni 1,4; 1,3 e 1,2, ne consegue

(1) *Ann. Chem. Pharm.*, vol. 137, pag. 204.
(2) *Giornale di scienze naturali ed econ.*, vol. 5, pag. 235, Palermo, 1869.

dall'altro fatto, che io nel 1867 dal mio monobromofenol greggio potei preparare l'acido metilossibenzoico, sostituendo con COOH il bromo, che il prodotto dell'azione diretta del bromo sul fenol contiene tutti e tre gli isomeri possibili. Pare però che le quantità relative di questi prodotti isomeri dipendano più di quel che si possa credere, da leggerissime variazioni nelle condizioni sotto le quali la reazione si compie. A questo riguardo citerò il fatto, che non mi fu dato riottenere l'acido metilossibenzoico impiegando del monobromofenol greggio, preparato in condizioni apparentemente identiche a quelle colle quali feci l'operazione nel 1867. Mi è lecito escludere di aver preso un abbaglio, nel considerare l'acido anisico per metilossibenzoico, inquantochè io possiedo ancor in oggi oltre 4 grammi del composto ottenuto nella indicata via (1866) nel laboratorio di Kekulé e che ultimamente potei nuovamente constatare, con tutta certezza, essere acido metilossibenzoico. Così pure possiedo da quell'epoca dell'etere cresol-metilico, che per ossidazione fornisce lentamente lo stesso acido.

Bibromoortonitroanisol e suoi rapporti verso altri composti.

$C_6 . OCH_3 . Br . H . NO_2 . H . Br$. Allo scopo di connettere il bibromoortonitrofenol di Brunck, colle aniline sostituite, e di stabilire la posizione dei due atomi di bromo rispetto a loro ed al gruppo NO_2, ho trasformato il bibromoortonitrofenato di argento nell'anisol corrispondente. Feci agire il joduro di metile su questo sale argentico; non si produsse reazione a freddo; riscaldando però (dopo aver connesso al pallone un refrigerante a ricadere) il miscuglio sul bagnomaria per alcune ore, ottenni la trasformazione. L'anisol si estrae con etere bollente e lo si purifica per due o tre cristallizzazioni dall'alcool bollente. Aghi piramidali, bianchi e trasparenti, fusibili a 122°,6, pochissimo solubili nell'alcool freddo, meglio nel caldo; anche poco solubili nell'etere.

Riscaldando l'or descritto etere composto per due giorni con un eccesso di ammoniaca alcoolica a 180° in tubi chiusi, si raggiunge la sostituzione del gruppo OCH_3, con quello NH_2; e risultano pagliette ed aghi stiacciati gialli, dotati d'un bel lustro azzurrognolo. La sostanza fonde a 202°,5 ed è affatto identica alla bibromoortonitroanilina. Quest'identità fu inoltre ancor maggiormente messa fuori di dubbio, scomponendo quest'anilina sostituita

col nitrito d'etile, che diede origine alla formazione della nitroparabibromobenzina simmetrica, che fonde a 104°,5 e che fu a p. 182 descritta, la quale siccome contiene Br verso Br nella stessa posizione (para), come trovasi il gruppo NO_2, verso un atomo di Br, possiede necessariamente la costituzione:

Br Br
NO_2
o
NO_2
Br
Br

Se ora si ammettono negli ortocomposti i gruppi sostituenti nelle posizioni 1 e 4, come in seguito verrà ancora dimostrato secondo le vie già da me indicate nella introduzione, e come del resto già ora consegue dal fatto, che i metacomposti già nel 1869 in via indipendente li riconobbi avere i gruppi sostituenti o nelle posizioni 1 e 2 o in quelle altre 1 e 3, ma giammai nelle 1 e 4 [1], si arriva per il bibromoortonitrofenol alle due sole possibili formole:

NO_2
Br Br
OH
o
NO_2
Br
Br
OH
[2]

Risulta da ciò che quella modificazione del bibromofenol, che dal bibromoortonitrofenol dovrà ottenersi sostituendo con idrogeno il suo gruppo NO_2, deve corrispondere nella sua costituzione ad uno dei due schemi seguenti:

Br Br
OH
o
Br
Br
OH

---

(1) Vedi la relativa dimostrazione, che è indipendente dalla costituzione di qualsivoglia derivato benzinico, e che trovasi inserta nel *Giorn. di Scienze nat. ed econom.*, vol. V, pag. 335, Palermo, 1869, e che in sunto riprodussi a pag. 210 (nota 1) di questo lavoro.

(2) Di cui in seguito la prima si dimostrerà essere la vera.

e se ci è dato di sostituire nel detto bibromofenol il residuo OH con bromo, dovrà risultare una tribromobenzina, che non può avere altra struttura di quella espressa con la formola:

Br Br Br

Il sig. Monselise fece ultimamente nel mio laboratorio alcune esperienze in quel senso, che però finora non diedero il desiderato risultato inquantochè non potè riescire a sostituire con idrogeno il gruppo NH_2 del bibromoortoamidofenol (che ottenne magnificamente cristallizzato) rigenerandosi da questo sempre sotto l'influenza dell'alcool, più o meno saturo di acido nitroso, l'ortonitrobibromofenol impiegato come punto di partenza.

Del resto pervenni a preparare questa tribromobenzina, sostituendo con bromo il residuo NH_2 e con idrogeno quello NO_2 della bibromoortonitroanilina, per la quale valgono (in seguito alla or provata trasformabilità del bibromoortonitroanisol in bibromoortonitroanilina) le stesse considerazioni (vedi la nitrotribromobenzina che fonde a 112° e vedi la 1, 2, 3 tribromobenzina).

Bibromometanitroanisol e suoi rapporti con altri composti.

Nitrando il bibromofenol ordinario (il quale secondo nuove esperienze non ancora pubblicate possiede la stessa struttura della bibromoanilina ordinaria) preparai nel 1865 per la prima volta un mononitrobibromofenol, che più tardi, e cioè nel 1867 riconobbi essere identico al bibromometanitrofenol ottenuto da Brunck per l'azione d'un eccesso di bromo sul metanitrofenol (nitrofenol volatile). Onde concatenare ancor maggiormente questo prodotto coi derivati sostituiti più immediati della benzina e dell'anilina, partendo dal sale d'argento (1), lo trasformai nel corri-

(1) Mescolando delle soluzioni diluite e bollenti di bibromometanitrofenato potassico e di nitrato di argento si forma un voluminoso precipitato rosso-bruno scuro che lasciato nel liquido, si trasforma dopo 24 ore in una massa costituita da aghi aventi una lunghezza di 5 a 6 mm. ed un color rosso-scuro con un vivo riflesso metallico. Asciugato assume un color rosso

spondente anisol, il quale si presenta sotto forma di lunghi aghi, leggerissimamente colorati in giallo-verde, e fonde a 76°,7. I cristalli dopo qualche tempo imbruniscono nelle parti esposte alla luce, in modo molto meno sensibile però del picrato di etile. È poco solubile nell'alcool freddo e si scioglie invece facilmente nell'alcool bollente. Riscaldato con dell'ammoniaca alcoolica a 170° in tubi chiusi si trasforma già completamente in poche ore in *nitrobibromoanilina*, la quale, secondo il suo punto di fusione (127°,3), solubilità, forma cristallina, ecc., è assolutamente identica alla metanitroanilina bibromurata descritta a pag. 164.

Per un dippiù ho eseguita ancora la scomposizione col nitrito d'etile ed ho ottenuto nitroparabibromobenzina simmetrica (del punto di fusione 104°,5).

Perciò questo bibromonitrofenol possiede la formola $C_6 . OH . NO_2 . H . Br . H . Br$ rappresentata dallo schema:

Br

Br | | NO_2

OH

Bromobinitrofenol di Laurent.

$C_6 . OH . NO_2 . H . NO_2 . H . Br$. La facilità colla quale si scompone la binitroanilina ordinaria sotto l'influenza del nitrito d'etile, trasformandosi in binitrobenzina ordinaria, mi condusse a tentare la preparazione di un derivato monobromurato di quella stessa binitroanilina, derivato pel quale era da attendersi una simile facile scomponibilità, conservando i due gruppi NO_2, e fra loro e rispetto a quello NH_2, le primitive posizioni. In tal modo avrebbe dovuto risultare una binitrobromobenzina e per ragioni facili ad intendersi una delle 5 ancora sconosciute modificazioni di questo corpo,

NO_2

Br | | Br

mattone chiaro, ma conserva il suo splendore aureo, e rassomiglia assai al crisammato potassico, cristallizzato rapidamente.

Il joduro metilico non agisce a freddo su questo sale argentico, ma la reazione avviene facilmente se si riscalda il tutto sul bagnomaria, avendo connesso al pallone un lungo refrigerante. A completo raffreddamento, dalla massa pastosa si estrae l'anisol formatosi mediante l'etere.

la quale, alla sua volta, per convenienti trasformazioni avrebbe dovuto fornire un nuovo binitrofenol. L'esperienza non ha confermato queste previsioni. Si ottiene bensì facilmente una nuova monobromobinitroanilina, ma questa non viene alterata dal nitrito d'etile, inquantochè l'introdottovi atomo di bromo aumenta in modo sorprendente la stabilità del composto ed impedisce l'uscita del gruppo NH_2 sotto l'influenza del nitrito di etile. La monobromobinitroanilina di fronte a questo reattivo si comporta come la trinitroanilina e come la β- binitroanilina descritta a p. 139.

La binitroanilina allo stato di finissima polvere, sospesa nell'acqua, assorbe con facilità il bromo, se questo mediante una corrente di aria viene aspirato attraverso la miscela.

Per ogni molecola di binitroanilina sparisce precisamente una molecola di bromo, e si ottiene una polvere appena cristallina e molto voluminosa di magnifico colore giallo-citrino. Dopo averla lavata con acqua ed asciugata, la si estrae con poco alcool bollente e il residuo lo si cristallizza ripetutamente dall'acido acetico glaciale bollente.

Ottengonsi così pel raffreddamento piccoli aghi gialli, leggerissimi che fondono a 144°, e che lasciati qualche tempo sotto le acque madri, scompaiono quasi per intero trasformandosi in piccole tavolette e prismi di color giallo-bruno, che possiedono lo stesso punto di fusione.

Siccome quei derivati amidati, che non vengono attaccati dall'acido nitroso, si trasformano all'incontro ordinariamente per l'ebollizione con una soluzione di potassa caustica con facilità nei corrispondenti derivati idrossilici ed in ammoniaca, così ho provato l'effetto di quest'agente sul mio composto. La potassa acquosa (1:6) produce primieramente una colorazione rosso-sanguigna, e dopo qualche tempo risulta un sale potassico poco solubile e di color giallo-bruno, che si purifica facilmente ricristallizzandolo dall'acqua coll'aiuto di una traccia di nero animale. Esso rappresenta allora la composizione del monobromobinitrofenato potassico, e il suo acido ossia il bromobinitrofenol è del tutto identico:

1° con quello ottenuto da Laurent, facendo agire il bromo sul binitrofenol;

2° col prodotto che preparai nel 1867, nitrando il monobromoortonitrofenol di Brunck;

3° con quello che risulta quando si trasformi successivamente il metanitrofenol (volatile) in metaamidofenol; in composto

diazotato; in perbromuro (mediante bromuro platinico); nel corrispondente metabromofenol (mediante alcool); e questo finalmente in binitrometabromofenol (per l'effetto d'una miscela di acido nitrico monoidrato e acido acetico glaciale);

4° col prodotto che si forma, facendo bollire con acqua il solfato di metabromodiazobenzina (ottenuto dalla metabromoanilina) e nitrando il risultante metabromofenol (vedi monobromofenoli) [1].

Il corpo fonde a 118°,2, e cristallizza dall'etere nelle forme già descritte da Laurent. La sua costituzione s'esprime collo schema

NO_2

Br NO_2

OH

che trova la sua dimostrazione nella più avanti provata identità delle mie posizioni *orto* e *meta* rispettivamente con quelle 1,4 o 1,2.

Sul binitroclorofenol di Dubois.

Questa sostanza dapprima ottenuta da Dubois, nitrando il suo orto (1,4) -bromofenol, risulta anche, con tutte le sue proprietà, per varie altre vie, le quali quantunque non forniscano nuovi dati, pur tuttavia diventano dal punto di vista teorico interessanti, perchè mettono in luce il nesso che esiste fra un grande numero di composti, e dimostrano all'evidenza, che in tutte queste reazioni non avvengono trasposizioni molecolari.

Come già avevano dimostrato Engelhardt e Latschinoff [2], e come colsi l'occasione di confermare, la α-binitroclorobenzina [3] di

---

(1) Dall'identità del bromonitro- *metanitrofenol* (risultante secondo la prima di queste vie) col binitro- *metabromofenol* (preparato secondo la terza e quarta) risulta senz'altro che il residuo OH del bromobinitrofenol in questione trovasi tanto verso il bromo quanto verso uno dei residui NO_2 nella identica posizione META; e si esclude perciò inconfutabilmente per questa posizione meta la posizione 1,4. È questa la dimostrazione da me data nel 1869 (l. c.) e che fu citata a p. 206.

(2) *Zeitschrift f. Chemie,* 1870, pag. 234.

(3) La β-binitroortibiclorobenzina (vedi p. 167), fondente a 101°,3, trattata con carbonato di soda, fornisce invece un sale assai solubile nell'acqua

Jungfleisch, fondente a 104°,9, sotto l'influenza del carbonato di soda, trasformasi facilmente nel sale sodico dell'acido di Dubois.

Il monoclorometanitrofenol, preparato per l'azione del cloro sul nitrofenol volatile, si scioglie facilmente in una miscela di acido acetico e acido nitrico fumante; e questa soluzione versata nell'acqua dà un precipitato cristallino del nostro binitroclorofenol. Da che ne consegue, contenere questo binitroclorofenol almeno un gruppo NO_2 vicino al residuo OH, cioè nella posizione 1,2.

Il β- binitrofenol di Huebner e Werner, trattato con cloro, fornisce lo stesso binitroclorofenol, restando con ciò dimostrata la posizione dei due gruppi NO_2 fra loro (para- 1,3), come pure quella dei medesimi gruppi rispetto al residuo OH (meta 1,2).

Così pure la binitrocloroanilina, fondente a 144°,7 ed ottenibile per l'azione dell'ammoniaca alcoolica fredda sull'anisol corrispondente, o sulla sopranominata α-binitrobiclorobenzina, e risultante anche per l'azione del cloro sulla nuova β-binitroanilina (descritta a p. 139), se riscaldata con una soluzione acquosa di potassa, si trasforma rapidamente, con svolgimento di ammoniaca, nel binitroclorofenato potassico di Dubois.

Con tutti questi processi preparai notevole quantità di sostanza, che trasformai nei sali di potassa, di argento, come pure nell'anisol corrispondente.

Quest'anisol, ossia il *binitroclorofenato metilico,* s'ottiene facilmente mediante il sale argentico. Allo stato puro cristallizza in laminette quasi incolori, fondenti a 65°,4 e che sono molto sensibili verso l'ammoniaca, che già a freddo le trasforma nell'amide. Il descritto anisol possiede la costituzione.

Cl
O_2N — NO_2
OCH_3

---

e cristallizzante in pagliette. Separandone l'acido e purificandolo, passando pei sali di bario e di potassio, risulta un prodotto quasi incoloro e del tutto differente dal sopra descritto binitroclorofenol; il che dimostra errata la supposizione di Petersen, che considera come identici quei due corpi. Il sale potassico cristallizza in piccole pagliette che possiedono colore e splendore del binitroclorofenato di argento di Dubois, e che sono assai solubili nell'acqua. Mi riservo di ritornare fra breve su questa sostanza.

In quanto all'amide corrispondente, ossia alla *binitroortocloroanilina:*

Cl

O_2N NO_2

NH_2

la si ottiene nel modo più semplice, mettendo in contatto in un vaso a tappo smerigliato dell'ammoniaca alcoolica e della α-binitrobiclorobenzina (104°,9 punto di fusione), la quale si scioglie poco a poco, mentre il liquido acquista un color rosso-arancio e deposita, dopo qualche tempo, lunghi aghi splendenti di color giallo-arancio. Questi, ricristallizzati una volta dall'alcool bollente, nel quale sono mediocremente solubili, s'ottengono allo stato di chimica purezza e si presentano indi sotto forma di aghi più o meno stiacciati, di color giallo-arancio più o meno carico a norma della concentrazione del liquido. I cristalli sono assai splendenti, fondono a 144°,7 e incominciano a questa temperatura a sublimare in piccole pagliette iridescenti.

Binitrobromofenol e binitrojodofenol corrispondenti al binitroclorofenol di Dubois.

Introducendo nel β-binitrofenol di Huebner, o un atomo di bromo, o uno di jodio, risultano due acidi, i quali nell'aspetto come nel comportamento loro presentano la massima analogia col binitroclorofenol di Dubois, col quale hanno inoltre di comune la proprietà di colorarsi presto in rosso, se esposti all'aria ([1]). Il composto bromurato, contrariamente all'asserzione di Armstrong ([2]), è perfettamente identico al mio binitrobromofenol, ottenuto coll'orto-(1,4)-bromofenol, e fonde a 85°,6. Il sale potassico forma lunghi aghi, alquanto stiacciati, d'un rosso più carico del sale di Dubois e possiede un riflesso metallico. Il sale argentico presenta la massima rassomiglianza col binitroclorofenato argentico corri-

([1]) Questa colorazione è causata dalle traccie di NH_3 che trovasi sempre nell'aria; almeno i tre fenoli sostituiti conservano completamente il loro color giallo, se conservati sopra acido solforico.

([2]) *Berliner Berichte*, 1873, pag. 650.

spondente, col quale condivide il rimarchevole splendore, mentre il suo colore è un poco più cupo.

Il *binitroortojodofenol* $C_6 . OH . NO_2 . H . I . H . NO_2$ si separa dalla soluzione diluitissima e bollente del suo sale potassico, dietro aggiunta di acido cloridrico, pel raffreddamento della miscela in lunghi aghi di color giallo-cromo. Fondono a 112°,9, sono poco solubili nell'alcool, dal quale cristallizzano sotto forma di grandi prismi.

Il *sale potassico* è uno dei sali più belli dell'intera serie. S'ottiene facendo agire il jodio e l'acido jodico, nelle proporzioni richieste dalla equazione:

$$5C_6H_3(NO_2)_2OH + 2I_2 + IO_3H = 5C_6H_2I(NO_2)_2OH + 3H_2O$$

sul β-binitrofenol disciolto in un grande eccesso di potassa, e rendendo indi alternativamente più volte acida ed alcalina la soluzione. Pochissimo solubile nell'acqua fredda, e quasi insolubile, se questa contiene dell'alcali libero, si separa pel raffreddamento in modo assai completo sotto forma d'un precipitato rosso-bruno, costituito da piccoli aghi. Ricristallizzando questi una sola volta da una grande quantità d'acqua bollente, coll'intervento di una traccia di nero animale, ottengonsi (se la soluzione è sufficientemente diluita) dei lunghi aghi piramidali di color rosso rubino per luce trasmessa, e che riflettono la luce sotto una certa incidenza collo splendore metallico-verde della muresside; sotto altra incidenza con uno splendore metallico quasi aureo, offrendo con ciò un magnifico esempio di tricroismo, come già trovava Armstrong, che per primo preparò l'acido di questo sale, facendo agire del jodio in presenza di ossido mercurico sul β-binitrofenol.

Il sale d'argento si precipita pel raffreddamento d'una soluzione mista, bollente e diluitissima, del sale potassico e di nitrato di argento, allo stato di piccoli aghi rosso-bruni splendenti.

Binitroparabibromobenzina e binitroparabromofenol *Binitroparabromoanilina.*

Disciogliendo la nitroparabibromobenzina (fusibile a 61°,6 e descritto a pag. 178) in un grande eccesso d'una miscela di acido nitrico e solforico fumanti, e riscaldando tutto per qualche ora sul bagnomaria, incomincia a separarsi il binitrocomposto, separazione che si completa versando il miscuglio in acqua.

Il prodotto cristallino, lavato ed asciugato, si discioglie nell'alcool concentrato e bollente, per la qual operazione ci è dato di purificarlo facilmente, essendo il composto pochissimo solubile nell'alcool freddo. Per il raffreddamento cristallizza in lunghi aghi stiacciati di color giallo-verde. La cristallizzazione dall'etere, nel quale è mediocremente solubile, ci fornisce cristalli di maggior mole: grandi tavolette perfettamente trasparenti d'un colore un po' più cupo. La sostanza fonde a 117°,4 ed è volatile col vapor acqueo. In quanto alla struttura di questa binitrobibromobenzina, conosciamo per ora la posizione dei due atomi di bromo fra loro (para-1,3), e rispetto ad uno dei due gruppi NO_2 (orto 1,4 e meta 1,2), mentre ci mancano per il momento i dati per stabilire la posizione che occupa il secondo gruppo NO_2. Sono perciò possibili le tre formole:

NO_2	NO_2	NO_2
Br, NO_2	N_2O, Br	Br, O_2N
Br	Br	Br

Coll'ammoniaca alcoolica la binitrobibromobenzina si scioglie lentamente a freddo, e la soluzione gialla dopo due giorni diventa rossa e incomincia a deporre dei lunghi aghi stiacciati, di magnifico color giallo chiaro, ed aventi il tricroismo del picrato potassico. Questi aghi fondono a 178°,4 e costituiscono senza dubbio una amide (non ancor analizzata), probabilmente appartenente al binitrobromofenol che vado a descrivere.

Binitroparabromofenol. Se si riscalda sul bagnomaria la binitroparabromobenzina polverizzata con una soluzione di potassa (della conc. 1 a 6), nel rapporto di 2 mol. KOH per 1 mol. del nitrocomposto, essa si discioglie poco a poco, mentre appare sotto forma di lunghi aghi un sale potassico giallo. Dopo qualche ora la trasformazione è completa e l'intera massa è divenuta pastosa. Si getta il tutto sopra un imbuto munito di rete di platino e si procede a dei lavacri con acqua fredda addizionata d'un po' di carbonato potassico. Ricristallizzando il sale dall'acqua bollente, con una traccia di nero animale, lo si ottiene perfettamente puro e di aspetto variabile, a norma delle condizioni sotto le quali lo si fece cristallizzare. Questo sale corrisponde ad un nuovo bi-

nitrobromofenol, contenente il bromo rispetto al residuo OH nella posizione 1,3.

Esistono almeno tre *sali potassici*, dei quali due sono anidri e si distinguono fra loro per colore e forma cristallina, mentre il terzo contiene dell'acqua di cristallizzazione e si ottiene soltanto alle temperature dell'inverno. Se la cristallizzazione ha luogo ad una temperatura prossima a quella dell'ebollizione, risultano lunghissimi aghi giallo chiari, dotati d'un magnifico splendore setaceo. Per conservarli in questo stato, bisogna toglierli dalla soluzione mentre è ancor calda, lavarli un po' con acqua bollente, spremerli fra carta ed asciugarli a 100°. Abbandonandoli invece nella soluzione durante il raffreddamento, si scompongono con un forte crepitìo, assumendo un color più carico. Cade la mia supposizione, che questo secondo composto contenesse dell'acqua di cristallizzazione, avendone l'analisi dimostrata l'assenza. E che il primo di questi due composti anch'esso sia anidro, lo dimostra il fatto, che se si scaldano i cristalli del secondo a 120°, questi cadono in polvere, polvere che alla sua volta è costituita di minutissimi cristalli del color giallo chiaro del primo composto. Non ha luogo variazione di sorta nel peso, di modo che abbiamo un puro e semplice dimorfismo. Il terzo sale, vale a dire quello ottenuto a basse temperature, forma grandissime tavole rombiche, perfettamente trasparenti e di color giallo chiaro, così alterabili però, che appena esportate dal liquido perdono l'acqua e diventano opache.

I sali di *calcio* e di *bario* s'ottengono aggiungendo i rispettivi cloruri alla soluzione calda del sale potassico. Cristallizzano pel raffreddamento in lunghi aghi stiacciati e gialli, e sono poco solubili nell'acqua. Questi sali col riscaldamento detonano più fortemente del picrato potassico.

Sale argentico. Se si versa una soluzione di nitrato d'argento in quella del sale potassico, si ottiene un voluminoso precipitato color giallo d'uovo, che toccato con una bacchetta di vetro, subisce nei punti di contatto una trasformazione nel suo colore, assumendo una magnifica colorazione rossa, che in breve tempo si estende a tutta la massa. Il sale così ottenuto, disciogliendolo in una grande quantità d'acqua bollente, e lasciando lentamente raffreddare la soluzione, si deposita sotto forma di piccoli aghi e laminette perfettamente agglomerate in forma di fragola, di un magnifico color rosso cremisi cupo e che gareggiano col velluto in morbidezza e

splendore. Lasciando evaporare spontaneamente le acque madri, risultano pagliette più grandi, trasparenti aggruppate a guisa d'arbusto.

Etere metilico. Il joduro metilico agisce a freddo sul sale argentico or descritto producendo, sotto spontaneo riscaldamento, del joduro d'argento a fianco dell'anisol corrispondente. Questo s'estrae con etere, che lo deposita sotto forma di piccoli prismi. Dall'alcool risultano per raffreddamento delle tavolette rombiche a due angoli molto acuti e di piccolo spessore. Gli uni e gli altri cristalli possiedono lo stesso colore giallo-verde e fondono a 109°,4. La potassa acquosa a caldo li saponifica lentamente.

Il *binitroparabromofenol* si separa dal sale potassico, aggiungendo alla soluzione dell'acido cloridrico, e si precipita se la soluzione era concentrata e fredda, in piccole pagliette quasi incolori; da una soluzione più diluita e calda invece si precipita in lunghi aghi trasparenti. Il composto rassomiglia all'acido stifnico (trinitroresorcina), è assai solubile nell'alcool e nell'etere e cristallizza da questi solventi in grandi prismi trasparenti, quasi incolori. aventi una leggiera tinta verso il biondo. Esso fonde a 91°,5, è facilmente, e senza alterarsi, solubile nell'acido nitrico concentrato, e precipita allo stato di pagliette incolori dietro aggiunta di acqua.

La binitroparabiclorobenzina, descritta a pag. 191, trattata nello stesso modo colla potassa, fornisce allo stato di sale potassico un binitroparaclorofenol, che possiede, e nel comportamento e nelle sue proprietà fisiche, la massima rassomiglianza coll'or descritto composto bromurato.

Le tre tribromobenzine isomere.

Delle tre modificazioni della tribromobenzina, previste dalla teoria, due soltanto in oggi si conoscono; e cioè:

1° quella descritta da molti anni dal Mitscherlich e che prende origine dell'esabromuro di benzina $C_6H_6Br_6$, (alla quale poi è identica quella preparata da A. Mayer (¹) per l'azione del pentabromuro di fosforo sul bibromofenol ordinario, come pure

(¹) *Ann. Chem. Pharm.*, vol. 137, pag. 224.

quell'altra ottenuta da P. Griess [1] nella stessa epoca dalla bibromoanilina ordinaria per sostituzione del residuo d'ammoniaca NH_2 con bromo);

2° la tribromobenzina descritta recentemente da O. Stueber [2] e che risulta per l'azione del nitrito d'etile sulla tribromoanilina ordinaria. Resta adunque a ricercarsi la terza, ed inoltre a stabilire la costituzione di tutte e tre.

Ho perciò incluso questi composti nella cerchia delle mie investigazioni e sono riuscito non soltanto di preparare anche la terza modificazione di essi, ma ho anche potuto stabilire la struttura loro e ciò indipendentemente da qualunque ipotesi sulla costituzione degli altri composti benzinici. Fatto tanto più importante inquantochè con ciò si ottenne un nuovo prezioso controllo sulla costituzione dei derivati bisostituiti della benzina, e tassativamente delle bibromobenzine.

Uno sguardo alle seguenti tre formole:

Br Br Br   Br Br Br   Br Br Br

insegna che il composto rappresentato dal 1° schema può risultare da *tutte e tre* le modificazioni della bibromobenzina per conveniente introduzione d'un terzo atomo di bromo; mentre il composto a cui appartiene il 2° schema, potrà ottenersi per questa via soltanto da *due* benzine bibromurate e cioè da:

Br Br   e   Br Br

e finalmente il composto espresso dal terzo schema, mediante questa stessa via, potrà risultare da una *sola* bibromobenzina alla quale appartiene quindi necessariamente la formula:

Br Br

(1) *Philosoph. Transact. of the Ray. Society of London*, vol. 154, pag. 667 e seguenti.

(2) *Berliner Berichte*, 4, pag. 961.

Ma anche altre vie si offrono per raggiungere la soluzione del quesito della struttura di questi composti; una, p. e., consiste nello studio dei nitroderivati di essi. È chiaro che il prodotto che è capace di fornire tre differenti derivati mononitrici, o che potrà risultare da tre di questi ultimi per scambio del gruppo NO_2 con H, deve possedere la costituzione rappresentata dalla formula 1ª (1, 2, 4).

Le tre seguenti nitrotribromobenzine contengono in fatto quella tribromobenzina:

Br, NO_2, Br, Br   Br, NO_2, Br, Br   Br, NO_2, Br, Br

La tribromobenzina

Br, Br, Br

potrà produrre solo due mononitroderivati, cui appartengono le formole:

NO_2, Br, Br, Br NO_2, Br, Br, Br

Per la terza tribromobenzina, è assolutamente indifferente, a causa della simmetrica posizione dei tre atomi di bromo, a qual posto si introduca il gruppo NO_2; sempre dovrà risultare la medesima nitrotribromobenzina:

NO_2, Br, Br, Br

La conoscenza di questi sei mononitroderivati e delle loro relazioni verso le tre tribromobenzine e le benzine bibromurate conduce perciò necessariamente alla costituzione di queste ultime.

Di questi 6 mononitroderivati è conosciuto finora uno soltanto ed anch'esso in modo incompleto. Mi parve tanto più importante il rinvenirli inquantochè da essi era prevedibile doversi ottenere, con convenienti reazioni, nuovi ed interessanti prodotti di sostituzione dell'anilina e del fenol. Delle accennate sei nitrobromobenzine ne ho potuto preparare finora cinque, e con queste si raffermò in me la suddetta previsione; ottenni inoltre da esse delle fenilendiamine sostituite come pure alcuni prodotti di sostituzione dei derivati biossilidrici della benzina, i quali saranno descritti più sotto.

Un'altra via, che conduce alla determinazione della struttura di una tribromobenzina, si fonda su i fatti e le considerazioni seguenti. Per tre diverse nitrobibromobenzine, e per conseguenza per le bibromoaniline da esse risultanti, ho, in ciò che precede, rigorosamente dimostrato come esse appartenessero alla serie dei derivati, aventi sostituiti tre atomi di idrogeno nei posti 1, 3, 4:

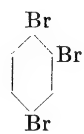
Br, NH_2, Br NH_2, Br, Br   Br, Br, NH_2

distinguendosi per ciò fra loro soltanto per le posizioni relative dei tre gruppi sostituenti. E dall'altro canto per una nitrotribromobenzina (vedi pag. 207) ho provato contenere essa i tre atomi di bromo uno a fianco dell'altro, cioè nei posti 1, 2, 3. È perciò chiaro che la tribromobenzina, risultante da questo ultimo prodotto per sostituzione inversa del gruppo NO_2 necessariamente dev'essere la modificazione 1, 2, 3; come dall'altra parte è evidente che le tre sopranominate bibromoaniline per sostituzione del gruppo NH_2 con bromo, devono condurre ad una *sola* identica tribromobenzina della costituzione 1, 3, 4.

Ho lavorato dietro tutti questi metodi e giova osservare, come i risultati ottenuti tutti quanti concordavano perfettamente fra loro, di modo che ognuno di questi risultati è stato più volte confermato mediante vie indipendenti l'una dall'altra.

Tribromobenzina di Mitscherlich.

(Ortotribromobenzina) [1] C_6 Br . H . Br . Br . H. H.



A pag. 144 feci vedere che la bibromoanilina ordinaria fa parte della serie 1, 3, 4 (identica a quelle 1, 2, 4; 1, 2, 5; 1, 3, 6), inquantochè i tre posti d'idrogeno sostituiti riuniscono, presi due a due, tutte e tre le possibili posizioni, contenendo quella anilina i due atomi di bromo fra loro nella posizione *para* (resorcina) ed il residuo NH_2 verso un bromo nella posizione *orto* (idrochinone) e verso l'altro nella meta (pirocatechina). Mentre questi dati senza la conoscenza del significato numerico delle posizioni para, orto e meta non possono condurre a stabilire completamente la formola grafica del detto amido-derivato, attribuiscono essi invece alla tribromobenzina corrispondente (e da questo risultante per sostituzione del residuo NH_2 con Br) senz'altro e in modo rigoroso l'esclusiva formola C_6 . Br . H . Br . Br . H . H, raffigurata dal sopra dato schema.

Molti anni or sono, Griess [2] eseguì la anzidetta trasformazione ed ottenne da essa la ordinaria tribromobenzina di Mit-

---

[1] Come venne già indicato nell'introduzione a pag. 128, e come si dimostrerà definitivamente in questo capitolo delle tribromobenzine, ai miei *ortoderivati* appartiene la posizione 1,4, mentre i corpi da me designati *paraderivati* possiedono quella 1,3, ed i miei *metaderivati* l'altra 1,2. Queste denominazioni possonsi ora applicare anche ai prodotti *trisostituiti* della benzina, comprendendo tra *ortoderivato* quella (1,3,4) delle tre benzine trisostituite isomere, *nella quale soltanto* esiste (per due gruppi) la posizione *orto* (1,4); riservando il nome di *paraderivato* per quelle sostanze (1,3,5) *nelle quali tutte e tre* i gruppi stanno tra di loro nella posizione *para* (1,3); e restando perciò il nome di *metaderivato* per la modificazione 1,2,3, modificazione nella quale di fatto dei tre gruppi sostituenti uno sta verso due altri nella posizione *meta* (1,2), mentre questi due altri trovansi fra loro nella posizione *para*.

Del resto io credo, sia venuto il tempo, come già dissi a pag. 132, di lasciar cadere del tutto le predette denominazioni, sostituendo invece i rispettivi numeri.

[2] Jahresber, 1867, pag. 609.

scherlich. Benchè io abbia sempre riscontrato una sorprendente esattezza nelle esperienze di questo egregio chimico, esperienze che io in gran parte ebbi occasione di ripetere, mi son creduto tuttavia in dovere di rifare io stesso anche questa esperienza. E ciò per tre ragioni: 1° per la sua intrinseca importanza; 2° perchè la maggioranza dei chimici attribuisce a questa tribromobenzina una costituzione diversa da quella che verrebbe dal risultato di Griess; 3° perchè era ancora sconosciuta la terza tribromobenzina e non poteva a priori prevedersi in che ed in qual grado differiva da quella di Mitscherlich. Devo dichiarare che il risultato dell'esperienza anche questa volta concordò perfettamente con quello di Griess. Privo d'interesse non sarà, specialmente per tutti quei chimici che vogliono procurarsi questa tribromobenzina, la dettagliata esposizione del processo seguito, perchè fra tutte le diverse vie che conducono a quel composto, la più spedita e conveniente si basa su questa trasformazione della bibromoanilina.

Se si sottopone, opportunamente raffreddato, il nitrato di bibromoanilina stemperato con acido nitrico alquanto diluito, all'azione d'una energica corrente di acido nitroso, fino a completa soluzione, questo facilmente si trasforma nel corrispondente diazocomposto. La soluzione, fortemente diluita con acqua, si addiziona d'una soluzione di bromo (in quantità calcolata e per metà impiegata allo stato di KBr) in acido bromidrico, s'ottiene il perbromuro sotto forma d'un precipitato giallo, rassomigliante al cloroplatinato ammonico. Questo precipitato vien lavato con acqua e disteso su mattoni. Quando è quasi asciutto, si mescola con grande eccesso di carbonato sodico e si sottopone la miscela a distillazione [1]. Lavando il prodotto con potassa, distillandolo prima nel vapore acqueo e indi per sè dopo averlo asciugato con P_2O_5 si ottiene un prodotto che bolle quasi tutto fra 275° e 276° (temperatura non corretta, determinata in palloni ordinari), rimanendo pochissimo residuo nella storta.

Man mano che si raffredda il prodotto, spontaneamente cristallizza dando una massa bianchissima formata di piccoli aghi, che difficilmente anche a caldo, si scioglie nell'alcool. Fonde a

---

[1] Anche la scomposizione del precipitato con alcool fornisce lo stesso prodotto, però di più difficile purificazione, a causa dei prodotti risultanti dall'azione del bromo e dall'acido bromidrico sulla aldeide.

44° e già alle ordinarie temperature si sublima. Nell'acido nitrico monoidrato si scioglie a freddo, formando una miscela di due mononitrocomposti, dei quali il prodotto principale fonde a 93°,5.

La stessa tribromobenzina risulta dal bibromofenol ordinario, distillandolo col perbromuro di fosforo, come ha già dimostrato A. Meyer.

Anche l'esabromuro di Mitscherlich, trattato colla potassa alcoolica, con violenta reazione per la maggior parte si trasforma nella stessa sostanza, dando però contemporaneamente mono- e bi- (1,4) bromobenzina (1).

Non tanto per il valore pratico, quanto per l'alto interesse scientifico che offrono nel problema della determinazione del luogo chimico, devonsi in questo luogo discutere due altri metodi da me trovati, di preparazione di questa tribromobenzina.

Siccome la bibromoanilina ordinaria (come mostrai a p. 179) può essere ottenuta, riducendo la nitroparabibromobenzina, (fondente a 61°,6), che risulta dalla parabibromobenzina, così deve considerarsi la sopradescritta preparazione della benzina tribromurata per mezzo della ordinaria bibromoanilina, come una trasformazione della parabibromobenzina, realizzata mediante introduzione (indiretta) d'un terzo atomo di bromo. A buon diritto perciò si potrebbe caratterizzare quella tribromobenzina colla denominazione di *bromoparabibromobenzina*, o *parabibromobenzina bromurata*.

Mi parve cosa sommamente importante per la soluzione del problema dei posti nei biderivati, il potere trasformare in questa stessa tribromobenzina, anche le due altre modificazioni (orto- e meta) della bibromobenzina, mediante introduzione d'un nuovo atomo di bromo. È d'uopo ricordare che tanto per la nitro-ortobibromobenzina (p. 176), quanto per la nitrometabibromobenzina (p. 186) dimostrai appartenere esse alla serie 1,3,4, dimostrazione che feci in modo indipendente da qualsiasi ammissione

(1) L'esabromuro di Mitscherlich cristallizza dalla benzina o dal solfuro di carbonio, per spontanea evaporazione, in grandissimi prismi, o incolori o parzialmente opachi e bianchi e di un splendore madreperlaceo. Con un tal prodotto, previamente analizzato, eseguii su vasta scala più volte questa scomposizione e constatai sempre la formazione di rilevanti quantità di bibromo- e monobrobenzina, dalle quali la tribromobenzina soltanto difficilmente e per mezzo di distillazioni frazionate molte volte ripetute, si può liberare.

sul significato numerico di orto, meta e para, deducendola unicamente dai prodotti di scomposizione loro. Questi derivati devono conseguentemente (quando la mia dimostrazione armonizzi coi fatti) per la loro riduzione e la sucessiva sostituzione con bromo del generato residuo NH_2 fornire la tribromobenzina di Mitscherlich. E per quest'ultima sarebbe ancor una volta provata la già ammessa costituzione, come d'altra parte in tal modo pei due nitrocomposti sarebbe corfermata la struttura loro attribuita. Le esperienze, che passo a descrivere, confermarono pienamente queste previsioni.

Se si tratta la amidoortobibromobenzina (ottenuta la prima volta da Meyer) con acido nitrico di media concentrazione e in forte eccesso, si trasforma in un magma cristallino, che si tritura il più che sia posssibile, e che si sottopone, circondato da ghiaccio, all'azione dell'acido nitroso. Per trasformare 39 grammi dell'amido nel corrispondente diazocomposto e raggiungere la soluzione, è necessario continuare l'azione d'una energica corrente per varie ore. La soluzione (se torbida, previamente filtrata) fornisce con una soluzione di bromo e bromuro di potassio in acido bromidrico un abbondante precipitato giallo cupo. Questo, dopo averlo lavato un po' con acqua e liberato della maggior parte di questa stendendolo su mattoni, si scompone con alcool assoluto. Il prodotto liquido, che si separa concentrando la soluzione, si distilla col vapor acqueo e lo si purifica mediante distillazione frazionata, oppure mediante reiterate cristallizzazioni dall'alcool. Fonde a 44° ed è in tutte le sue proprietà, ed anche rispetto al nitrocomposto da esso risultante, affatto identico al composto di Mitscherlich, di guisa che questo dietro la or descritta esperienza potrebbe anche considerarsi come *bromoortobibromobenzina.*

La metabibromoanilina menzionata a p. 186 (risultante dalla riduzione della nitrometabibromobenzina fondente a 58°,8) si scioglie facilmente nell'acido nitrico alquanto diluito e caldo, e la soluzione per raffreddamento deposita il nitrato sotto forma di piccoli cristalli. Triturati questi colle acque madri e sottoposti ad una corrente di acido nitroso, si disciolgono facilissimamente, trasformandosi nel corrispondente diazocomposto. Il perbromuro, ottenuto e trattato nel modo di cui sopra, fornisce un olio, che cristallizza raffreddandosi; e che parimenti purificato, si dimostra essere la stessa tribromobenzina.

Fonde a 44° e fornisce coll'acido nitrico il caratteristico

nitroderivato del punto di fusione 93°,4. Conseguentemente possiamo la nostra tribromobenzina denominarla anche *bromometabibromobenzina.*

In tal modo per essa noi abbiamo dimostrato: *prendere esse origine dalle* TRE *modificazioni della bibromobenzina, mediante opportuna introduzione d'un terzo atomo di bromo, ed appartenere quindi necessariamente alla serie* 1,3,4 (¹).

E per le *tre nitrobibromobenzine* impiegate, come per le *bibromoaniline* e le *nitrobromoaniline loro corrispondenti,* abbiamo ottenuto lo conferma che fanno parte della medesima serie 1,3,4.

Nuova tribromobenzina.

(Metatribromobenzina) (²) C_6 . Br . Br . Br . H . H . H.

Br Br
Br

Per la bibromoortonitroanilina (fondente a 202°,5) a p. 206 dimostrai, che necessariamente deve essere costituita secondo l'una o l'altra delle seguenti due formule:

NO_2 / Br Br / NH_2 e NO_2 / Br / Br / NH_2

di modo che la nitrotribromobenzina, da essa risultante sostituendo con bromo il residuo NH_2:

NO_2 / Br Br / Br NO_2 / Br / Br / Br

(¹) Questo modo di dimostrazione venne da me proposto fin dal 1867 nella mia seconda pubblicazione sulla determinazione del luogo chimico. *Bulletin de l'Acad. Roy., de Bruxelles,* vol. 24, pag. 168.

(²) Vedi la nota a pag. 220.

non può avere i suoi tre atomi di bromo se non disposti l'uno a fianco dell'altro. E siccome essi, nè colla riduzione del gruppo NO_2, nè colla successiva sostituzione con idrogeno del generato residuo NH_2, possono cambiare i loro posti, così resta anche per la risultante tribromobenzina *completamente determinata* la costituzione, inquantochè necessariamente deve essere la modificaz. 1,2,3.

Sostituendo con bromo il residuo NH_2 della nominata bibromoortonitroanilina, ottenni una finora sconosciuta nitrotribromobenzina, fondente a 111°,9 e che più tardi descriverò. Per riduzione, questa fornisce una tribromoanilina parimenti nuova, cristallizzabile, non fondente a 130° e che, a quanto pare, si scompone per un più forte riscaldamento. Questa tribromoanilina si distingue per le energiche proprietà basiche, e si combina facilmente cogli acidi. Col nitrito d'etile si scompone e se si distilla col vapore acqueo il prodotto risultante, si ottiene una nuova tribromobenzina, che si purifica facilmente, cristallizzandola dall'alcool. La sostanza si presenta sotto forma di grandi tavolette rombiche, perfettamente incolore, trasparenti, di vivo splendore, che perdono insieme alla trasparenza, rimanendo all'aria, inquantochè diventano bianche per spontanea parziale sublimazione. Fondono a 87°,4 e possono facilmente essere sublimate; si disciolgono nell'acido nitrico di 1,49. La soluzione, anche dopo prolungato riscaldamento, separa dietro aggiunta di acqua la sostanza inalterata; un acido nitrico di 1,54 dietro prolungato riscaldamento agisce su di essa; però non mi fu ancora dato studiare il nitrocomposto formantesi.

Dall'or descritto metodo di preparazione può ancor in altro modo dedursi rigorosamente per questa tribromobenzina la posizione 1,2,3 dei suoi atomi di bromo.

La detta bibromoortonitroanilina, come dimostrai a pag. 185, contiene i suoi due atomi di bromo fra loro nella posizione para (resorcina). Siccome questa stessa bibromonitroanilina può essere ottenuta anche dalla nitrometabromoanilina (risultante dalla nitrometabibromobenzina e in questa ritrasformabile, vedi pag. 187 e 164), così almeno uno dei due atomi di bromo deve trovarsi rispetto al residuo NH_2 della bibromonitroanilina nella posizione meta (pirocatechina). Ora prendendo il bromo, introdotto in sostituzione del residuo NH_2, necessariamente la posizione di questo, così vale per il nuovo atomo di bromo introdotto ciò che valeva prima pel residuo NH_2, e precisamente esso bromo, almeno verso

uno dei due atomi di bromo già esistenti nella bibromoortonitroanilina, deve trovarsi nella posizione meta. Ed inoltre siccome colla riduzione del gruppo NO_2, e col successivo scambio del generato residuo NH_2 contro idrogeno, non può essere alterata (nella nitrotribromobenzina) la posizione dei tre atomi di bromo, ne viene che la tribromobenzina dei suoi tre atomi di bromo (presi appajati) ne contiene due nella posizione para, e almeno due nella posizione meta. O, in altri termini: la tribromobenzina, di cui è parola, può essere preparata aggiungendo opportunamente un terzo atomo di bromo alla meta, o alla para-bibromobenzina.

Questi fatti, in unione agli altri già esposti, secondo i quali la tribromobenzina di Mitscherlich risulta nello stesso modo da tutte e tre le tribromobenzine e perciò possiede la posizione 1,3,4, *conducono anch'essi indeclinabilmente per la or descritta tribromobenzina alla posizione* 1,2,3.

Tribromobenzina simmetrica.

(*Paratribromobenzina*) (1) $C_6Br.H.Br.H.Br.H.$

Br Br
Br

Per la tribromobenzina dello Stüber, e secondo esso fondente a [illegible], in seguito a ciò che si è detto ora e procedendo in via d'esclusione, *resta soltanto possibile l'unica rimanente formula di struttura* 1,3,5. Quest'ultimo fatto dal canto suo assegna con tutto rigore la posizione 1,3 ad ogni mio paraderivato.

Ho poco da aggiungere alla descrizione data dal Stueber. Il punto di fusione lo trovai a 119°,6 in modo concordante per varî preparati di diversa provenienza; il punto di ebollizione è un po' al di sopra dei 278° (non corretto e determinato nei palloni ordinarî a collo stretto) e però in tutti i casi al meno di 3°, al di sopra di quello del composto di Mitscherlich. Da una soluzione in alcool ed etere si ottengono dei grandi prismi trasparenti e ben sviluppati.

---

(1) Vedi la nota a pag. 220.

Trattando questa tribromobenzina con acido nitrico, non sono riuscito a preparare il mononitroderivato; un acido nitrico diluito non alterava la sostanza, un acido concentrato di 1,54 la trasformava invece sempre in binitrotribromobenzina, cristallizzante in prismi e fusibile a 192° (vedi in seguito).

Occorre sia qui menzionato un altro metodo di preparazione della tribromobenzina, inquantochè esso è della massima importanza per la determinazione definitiva della struttura di molti derivati polisostituiti della benzina.

La bibromoanilina descritta a pag. 184 fondente a 56°,5 e che risulta per riduzione della nitroparabibromobenzina (fondente a 104°,5) allo stato di nitrato, trasformato nel corrispondente diazocomposto (mediante trattamento con acido nitroso), e successivamente in perbromuro (secondo il metodo sudescritto), fornisce per la scomposizione di questo perbromuro mediante alcool, la tribromobenzina in argomento, e deve per conseguenza appartenere alla serie 1,3,5. Quindi si dimostra esatta la prima delle due formole date a pag. 185 per la struttura della nitrobibromobenzina simmetrica, e si arriva per la corrispondente bibromoanilina descritta a pag. 184 alla struttura:

Br Br
NH_2

In quanto alla costituzione della tribromoparanitroanilina vedi nitro-1,3,5-tribromobenzina.

Triclorobenzina simmetrica $C_6Cl.H.Cl.H.Cl.H.$

In occasione della tribromobenzina or ora descritta, voglio accennare, che la corrispondente triclorobenzina s'ottiene analogamente, o dalla tricloroanilina ordinaria o dalla nitrobiclorobenzina simmetrica (descritta a pag. 192). Essa presenta la massima analogia col composto bromurato, cristallizza in lunghi aghi trasparenti, di splendore quasi adamantino, fonde a 63°,4 e si sublima da per sè già a temperatura ordinaria.

Nitrotribromobenzine e prodotti di loro trasformazioni.

Come ebbi già in altro luogo a ricordare, una sola delle sei nitrotribromobenzine possibili è fino ad oggi stato descritta, e precisamente quella ottenuta (trattando con ac. nitrico conc. e caldo la tribromobenzina fondente a 44°) da A. Mayer [1], e che questi descrive come cristallizzante in aghi gialli, fondente a 97° e facilmente trasformabile in un binitrocomposto dal punto di fusione 125°.

Onde raccogliere dei dati sperimentali necessari per poter stabilire una dipendenza tra le proprietà fisiche e la costituzione chimica in un gruppo di sostanze metamere, nel quale le differenze nella struttura, oltre all'essere perfettamente conosciute, sono unicamente causate dalle differenti posizioni relative di tre atomi di bromo e di un gruppo NO_2, istituii un certo numero di esperienze che dovevano fornire in istato puro la seria completa di quei nitrocomposti, e le proseguii con una certa perseveranza, perchè nello stesso tempo mi porgevano un'occasione di confermare ancor una volta la già ammessa e provata costituzione delle benzine tribromurate e con essa anche quella dei derivati bisostituiti. Pervenni in fatti ad ottenerne cinque e credo aver sotto mano anche la sesta. Alcune le studiai dettagliatamente; altre non ancora e ciò per circostanze imprevedibili [2] e da me indipendenti.

Nitroderivati della tribromobenzina di Mitscherlich.

L'azione dell'acido nitrico sulla 1,3,4-tribromobenzina, dà origine a due distinti derivati mononitrici, che si distinguono assai per solubilità, colore e punto di fusione. Il prodotto principale è identico al corpo di Mayer, possiede un color giallo-verde, cristallizza in aghi fondenti a 93°,5; il prodotto accessorio, benchè meno solubile del precedente, resta nelle acque madri, dalle quali dopo

---

(1) *Ann. Chem. Pharm.*, 137, pag. 226.

(2) Per non dire *incredibili* imperocchè la Giunta municipale di Milano distruggeva di punto in bianco il proprio operato di tre anni e mezzo, decretando il trasloco della Scuola superiore di Agricoltura da un locale, che perfettamente corrispondeva ai bisogni della Scuola e dei suoi laboratorii come fosse stato a tale scopo appositamente costruito.

qualche tempo si separa sotto forma di croste quasi incolori. Purificato, forma delle tavolette rombiche, d'una leggerissima tinta verdastra (se i cristalli sono sufficientemente grandi) e non fonde ancora, ma sublima completamente a 187°.

Una terza modificazione della mononitro-1,3,4- tribromobenzina, l'ottenni in via indiretta e precisamente sostituendo con bromo il residuo NH_2 della bibromometanitroanilina. Questa nitrotribromobenzina si presenta in finissimi aghi perfettamente bianchi, e fonde a 119°,5.

Del primo e dell'ultimo prodotto potei sperimentalmente determinare la costituzione, e si ha quindi per esclusione anche la struttura del secondo.

Br, Br, O_2N, Br	Br, Br, NO_2, Br	Br, O_2N, Br, Br
fusibile a 93°5	non fonde a 187°	fusibile a 119°,5

Nitrotribromobenzina fusibile a 93°,5. $C_6Br.H.Br.Br.H.NO_2$. La tribromobenzina 1,3,4 messa in contatto con un grande eccesso di acido nitrico di 1,54 peso spec., tosto si scioglie assumendo prima un fugace color rossiccio, senza che si formino traccie di bromopicrina. Con un acido un po' più diluito (1,48 p. s.) è necessario un prolungato riscaldamento della miscela, e non si può evitare la formazione d'una piccola quantità di bromopicrina. Le due soluzioni, versate nell'acqua, danno un abbondante precipitato giallo, che lavato con acqua, asciugato e ripetutamente cristallizzato da una grande quantità di alcool, si presenta sotto forma di lunghi aghi di un color giallo-verde chiaro. Dall'etere contenente piccola quantità di alcool ottengonsi per l'evaporazione spontanea grandi cristalli trasparenti (a quanto pare, piramidi monocline) del colore dello zolfo ottaedrico di Sicilia. Il composto fonde a 93°,5, può essere sublimato se riscaldato con cura, si volatilizza prontamente col vapor acqueo e si scioglie difficilmente nell'alcool freddo, in maggiore proporzioni nel caldo e nell'etere. Anche l'acido acetico glaciale, specialmente a caldo, scioglie bene la sostanza. L'ammoniaca alcoolica la trasforma a caldo facilmente nella nitrobromofenilendiammina qui sotto descritta. Trattata con una miscela di acido solforico e nitrico fumanti, la nitrotribromo-

benzina si trasforma nel corrispondente derivato binitrico, fondente a 135°,5 e descritto più avanti.

Ortonitrobromo-ortobiamidobenzina. $C_6 . NH_2 . H . Br . NH_2 . H . NO_2$. Riscaldando la or descritta nitrobibromobenzina con un eccesso di ammoniaca alcoolica in tubi chiusi per circa 12 ore ad una temperatura fra 100 e 120°, avviene scomposizione del nitrocomposto. Nella soluzione, che ha assunto un color arancio, trovansi cristallizzati magnifici aghi e prismi, che raccolti su filtro e lavati con alcool non troppo concentrato, facilmente si liberano dal bromuro ammonico che li accompagna. Ricristallizzati dall'alcool bollente, nel quale sono poco solubili si presentano quali aghi piramidali, rassomiglianti assai al picrato potassico puro e lentamente cristallizzato, col quale hanno di comune anche il tricroismo.

Per riscaldamento con alcool in tubi chiusi a 150° e lento raffreddamento della soluzione ottengonsi prismi di maggior mole, aventi un color arancio più carico, ma molto puro. Non fondono a 156°, e non subiscono alterazione pel riscaldamento con una soluzione di potassa.

Messi in contatto con una soluzione di acido nitroso in alcool assoluto, e riscaldando leggermente la miscela, si disciolgono lentamente. Nello stesso tempo si svolge dell'azoto e si forma dell'aldeide; per il raffreddamento della risultante soluzione formansi cristalli aghiformi, facilmente purificabili, se puri fondenti a 125,°5. È facile riconoscerli quale ortonitrobromobenzina. Questa trasformazione, insieme al fatto che la 1,3,4- tribromobenzina primitiva conteneva due atomi di bromo nella posizione orto, rende possibile per il prodotto la sola formula:

NH_2
Br
O_2N
NH_2

e conduce per la ordinaria nitro-1,3,4–tribromobenzina alla formula:

Br
Br
O_2N
Br

Binitro-1,3,4-*tribromobenzina.* Questo prodotto, già ottenuto non perfettamente puro da A. Mayer (l.c.), si prepara facilmente, di-

sciogliendo il mononitroderivato, previamente polverizzato, in un grande eccesso d'una miscela di acido nitrico e solforico fumanti e riscaldando il tutto per qualche tempo sul bagnomaria. Il precipitato, che si forma quando si versa il tutto nell'acqua, viene asciugato e cristallizzato da una grande quantità di alcool bollente. Risultano delle laminette leggermente colorate in giallo-verde e fondenti a 135°,5. (125°, Mayer). Se questi cristalli, che nello stato puro sono pochissimo solubili nell'alcool, si disciolgono nell'etere (che li scioglie stentatamente) e si abbandona la soluzione eterea a lentissimo e spontaneo svaporamento, risultano cristalli di sorprendente bellezza: grandissimi prismi e tavolette di un pallido colore giallo-verde, straordinariamente trasparenti, rifrangenti al massimo grado la luce, e di uno splendore adamantino; si distinguono inoltre per il nitidissimo loro clivaggio. Mancano fino ad ora i dati, necessarî per determinare completamente la costituzione del composto; in ogni caso essa si esprime con una delle due formule:

```
        Br                       Br
       /  \Br              O2N /  \Br
      |    |        o          |    |
  O2N  \  /NO2             O2N  \  /
        Br                       Br
```

la prima delle quali credo la più probabile. La questione si risolverà in modo assai semplice col determinare se e quale delle due altre nitro-1,3,4-tribromobenzine potrà fornire questo stesso binitroderivato.

Scopo dominante della preparazione di questo composto era quello di servirmene come mezzo di preparazione di composti del fenol, contenenti oltre a due gruppi NO_2, ancor due atomi di bromo; composti i quali sinora mancano completamente, essendo noto che la presenza del gruppo NO_2 nel fenol limita la sostituibilità a soli due altri atomi di idrogeno con $2NO_2$, o con $1NO_2$, o 1Br, o con 2 Br. Il nostro binitrocomposto colla potassa, secondo tutte le probabilità, avrebbe potuto condurci a simili prodotti; contro ogni previsione la potassa non agì su di esso. Ottenni invece quei prodotti ed altri ancora, introducendo previamente due gruppi NH_2 ai posti di due atomi di bromo nel detto binitroderivato.

Binitrobiamidobromobenzina. La ora descritta binitrotribromobenzina, se allo stato di polvere fina, si mette in contatto con ammo-

niaca alcoolica e si abbandona a sè la miscela in tubi chiusi, poco a poco si scioglie e dal liquido, che assume nello stesso tempo un color giallo-bruno, si separano in abbondanza delle piccole pagliette lucenti di una tinta nocciuola chiara (chamois très clair in franc.) Queste scaglie sono quasi insolubili nell'alcool, sì freddo che caldo, come pure nell'etere. All'infuori del colore e dello splendore non metallico, rassomigliano assai al cloranilo (tetraclorochinone); coll'analisi constatai essere una binitrobiamidobromobenzina. Essa non viene alterata dal nitrito d'etile; per tale ragione sottoposi il composto all'azione della potassa, la quale, a norma della quantità, concentrazione e temperatura della soluzione, genera differenti prodotti, tutti quanti cristallizzabili e assai ben caratterizzati. Per la ragione accennata nella nota a pag. 228 non potei condurre a termine lo studio di questi interessanti composti. Farò notare soltanto che la potassa scompone già a freddo l'amidocomposto, svolgendone dell'ammoniaca e formando un sale potassico, pochissimo solubile, che rassomiglia al picrato, sale che probabilmente è:

$$C_6H \left\{ \begin{array}{l} (NO_2)_2 \\ Br \\ NH_2 \\ OK \end{array} \right.$$

Riscaldando la soluzione, incomincia lo sviluppo di ammoniaca e, terminato questo, risulta una soluzione giallo-bruna pallida, che non deposita cristalli che quando è molto concentrata. In quest'ultimo caso risultano degli aghi aggruppati a sfera, che possiedono un color giallo-arancio chiaro.

Questi cristalli costituiscono, secondo l'analisi, il sale bipotassico d'un prodotto di sostituzione di uno dei tre derivati biossidrilici della benzina.

Questa *binitrobromobiossibenzina,* per mezzo d'un eccesso di acido solforico può essere messa in libertà e cristallizza dalla soluzione previamente concentrata dopo alcuni giorni in grandi tavolette trasparenti e di color giallo cromo. Essa è solubilissima nell'etere e possiede la natura d'un acido molto energico, fornisce due serie di sali, che tutti quanti per riscaldamento esplodono con assai maggior violenza dei picrati e stifnati. Il sale monopotassico cristallizza dalla soluzione del corrispondente composto bipotassico dietro aggiunta d'un eccesso di acido acetico, e forma dei lunghi

aghi giallo-citrini, aventi uno splendore setaceo. Aggiungendo alla soluzione bollente del sale monopotassico del cloruro di bario, ottiensi per raffreddamento il corrispondente sale di bario in finissimi aghi aggruppati a sfera e d'un colore giallo-canarino.

Ritornerò in altra occasione su queste interessantissime sostanze, fra le quali ottenni anche prodotti di sostituzione di una triossibenzina.

Nitro-1,3,4-tribromobenzina fondente a 119°,5. C_6. Br. H. Br. Br. NO_2. H. La sopradescritta bibromometanitroanilina, che, come dimostrai a pag. 177, è identica al prodotto dell'azione del bromo sulla nitroortobromoanilina:

Br
NO_2
NH_2

e contiene, come provai a pag. 164 e 184, i suoi due atomi di bromo fra loro nella posizione para (resorcina), la quale, all'occasione della tribromobenzina simmetrica abbiamo dedotto essere 1,3, possiede in conseguenza inconfutabilmente la struttura:

Br
Br NO_2
NH_2

Se ora sostituiamo in essa con bromo il gruppo NH_2, arriviamo ad una nitrotribromobenzina, avente struttura perfettamente determinata e precisamente quella espressa dallo schema:

Br
Br NO_2
Br

La detta bibromometanitroanilina stemperata con acido nitrico di 1,38, e sottoposta (convenientemente raffreddata) all'azione di una rapida corrente di acido nitroso, tosto si discioglie. Quando la risultante soluzione non s'intorbida più coll'acqua, si sospende la corrente e si diluisce il prodotto con una grande quantità di acqua. La soluzione (se è necessario, liberata per filtrazione da

una piccola quantità d'una sostanza resinosa, che qualche volta si forma), fornisce con una soluzione di bromo e bromuro di potassio in acido bromidrico un abbondante precipitato giallo-arancio. Lavatolo con poca acqua, e liberatolo dalla maggior parte di questa distendendolo su mattoni, lo si scompone con alcool bollente. Si concentra la soluzione alcoolica e si sottopone il residuo cristallino a distillazione nel vapor acqueo, la quale ultima operazione deve ripetersi più volte, se si vuole ottenere il prodotto incoloro. La sostanza così ottenuta però non è ancor pura, e non si può purificare nemmeno cristallizzandola molte volte dall'alcool, risultando in questo modo un prodotto, che nelle sue apparenze presenta la massima analogia colla sopradescritta nitrotribromobenzina, ma che non possiede un costante punto di fusione. Incomincia a fondere a 85° ma solo a 93° la fusione può dirsi completa. Non avendo potuto nè coll'alcool, nè coll'etere portar la sostanza ad un unico e costante punto di fusione, ricorsi a cristallizzazione dall'acido acetico, che immediatamente la scisse in due prodotti. Risultarono per primo lunghi aghi perfettamente bianchi, mentre dalle acque madri, oltre a quelli, si separarono alcune piccole tavolette di color giallo, e che ottenni in quantità troppo esigua per poterne determinare la natura. Il prodotto principale possiede ora un unico punto di fusione (119°,5) che non si altera per cristallizzazioni dai più svariati solventi. Esso cristallizza sempre in lunghi aghi sottilissimi, aggruppati a guisa di covoni, e presentanti un rimarchevole splendore setaceo.

Il composto sotto l'azione dell'ammoniaca alcoolica genera verso 140° la bibromometanitroanilina primitiva, dalla quale fu preparata, fatto che confermai colla trasformazione dell'amidoderivato nella nitrobibromobenzina simmetrica, fondente a 104°,5.

Nitro-1,3,4-*tribromobenzina* non ancor fusibile a 187°.

$C_6.Br.NO_2.Br.Br.H_2$. Le acque madri della preparazione e purificazione della sopra (pag. 229) descritta nitrotribromobenzina, riunite, contengono ancor molta di questa sostanza, che si separa abbandonandole a sè. Una minuta osservazione ci svela, essere accompagnata da un secondo prodotto, che emerge per il suo colore più chiaro e per la differente sua forma cristallina. Si presenta sotto forma di croste, od anche di distinti e ben sviluppati cristalli; e rappresenta sempre una piccola porzione dei

nitrocomposti risultanti. Separato meccanicamente questo prodotto dai cristalli aghiformi del suo isomero, lo si purifica facilmente per ripetute cristallizzazioni, prima dall'alcool (nel quale è ancor assai meno solubile del suo isomero), indi da una miscela di alcool ed etere. Lasciando svaporare spontaneamente quest'ultima soluzione, ottengonsi delle tavolette rombiche quasi incolori e completamente trasparenti.

Come già dissi, il composto non fonde ancora a 187°, e nella determinazione che feci in proposito, a questa temperatura l'intera quantità impiegata trovavasi sublimata nella parte fredda sotto forma di splendentissime tavolette e prismi trasparenti.

Finora non ebbi il tempo di studiare i suoi prodotti di trasformazione. La sua costituzione non può essere dubbia; la si ha per esclusione e si presenta collo schema:

Br
Br
NO_2
Br

Nitroderivati della 1,2,3 *tribromobenzina.*

Devono esistere due derivati mononitrici, aventi i loro tre atomi di bromo l'uno a fianco dell'altro:

NO_2
Br Br
Br

e

NO_2
Br Br
Br

La modificazione a cui appartiene la prima di queste formole l'ottenni in due modi, o dalla tribromometanitroanilina (descritta a pag. 180) per sostituzione inversa del residuo NH_2; o anche scambiando con bromo il gruppo NH_2 della bibromoortonitroanilina. L'altra non la ritrovai fin'ora con certezza. Se il prodotto della azione dell'acido nitrico sulla 1,2,3- tribromobenzina contiene questa modificazione, spero poter decidere fra breve.

Nitrotribromobenzina: C_6.Br.Br.Br.H.NO_2.H. In base alla riconosciuta costituzione della nitrobibromobenzina simmetrica si elimina per il bibromoortonitrofenol la seconda delle due formole date

a pag. 206, e resta quindi possibile per questa sostanza l'unico schema:

NO_2

Br Br

OH

si arriva per la bibromoortonitroanilina (pag. 163) allo schema:

NO_2

Br Br

NH_2

E lo stesso fatto avviene per la nitrotribromobenzina, risultante dalla bibromoortonitroanilina per sostituzione del suo residuo NH_2 con bromo, di modo che la struttura della detta nitrotribromobenzina s'esprime collo schema:

NO_2

Br Br

Br

Si raggiunge facilmente la preparazione di questo nitroprodotto operando colla bibromoortonitroanilina nello stesso modo (descritto a pag. 233), che dalla bibromometanitroanilina conduce alla corrispondente nitrotribromobenzina. Anche in questo caso giova ripetere più volte la distillazione col vapor acqueo; e si raggiunge la perfetta purificazione mediante successive cristallizzazioni dall'alcool. Il prodotto che prima cristallizza è chimicamente puro, mentre quello che risulta dalle acque madri è inquinato da un'altra sostanza, non ancora studiata.

Il corpo puro si presenta sotto forma di magnifici cristalli a molte faccie, cristalli perfettamente trasparenti e quasi incolori. Fonde a 112°, e può essere sublimato. È pochissimo solubile nell'alcool freddo, maggiormente lo è nel bollente, e si scioglie mediocremente nell'etere. Da una miscela di due vol. di etere ed un vol. di alcool, i cristalli risultano meglio sviluppati.

Per la riduzione il corpo si trasforma nella nuova *tribromoanilina* citata a pag. 225.

Riscaldato per 10 ore con ammoniaca alcoolica a 120°, facilmente si scompone dando, insieme a bromuro ammonico, la *bibromoortonitroanilina*, fusibile a 202°,5 da cui fu preparato.

Una miscela calda di acido solforico e nitrico fumanti agisce dopo qualche tempo sul composto, trasformandolo in un nuovo prodotto di color giallo-verde assai chiaro e cristallizzante dall'etere in grandi tavolette rettangolari. Fonde a 162°,4 e si scompone facilmente con una soluzione di potassa, con formazione di un sale potassico cristallino, poco solubile e di color rosso-cinabro.

Non potei ancor analizzare questi prodotti, dei quali il primo con grande probabilità rappresenta una *binitro*- 1,2,3- *tribromobenzina*.

Se la stessa nitrotribromobenzina risulta per l'azione dell'acido nitrico sulla 1,2.3- tribromobenzina, non mi fu ancor dato constatarlo con certezza; mi parvero esistere lievi differenze fra i due prodotti e non è improbabile che il corpo direttamente ottenuto rappresenti, o contenga almeno l'unica ancor mancante nitrotribromobenzina: $C_6 . Br . Br . Br . NO_2 . H . H$.

Ma ho trovato ancor un'altra via per preparare la descritta nitro- 1,2,3- tribromobenzina, via la quale benchè non sia raccomandabile per la sua lunghezza, è nondimeno interessante, perchè conduce a stabilire la costituzione d'un altro composto. A p. 180 descrissi una tribomometanitroanilina, che ottenni facendo agire il bromo sulla metanitroparabromoanilina (pag. 179) e che col nitrito d'etile si trasforma con facilità ed in modo completo nella descritta nitro-1,2,3-tribromobenzina. Tale identità la constatai pel punto di fusione ed i varî prodotti di trasformazione; conduce per conseguenza per la nominata tribromometanitroanilina alla formula:

NO_2
NH_2
Br Br
Br

Nitroderivati, ecc. della 1,3,5–*tribromobenzina.*

La tribromobenzina simmetrica, a causa della sua costituzione, non può fornire se non un *solo* derivato mono-nitrico. Non mi fu dato ottenerlo per l'azione dell'acido nitrico sul composto bromurato, inquantochè in tal modo risultava (con acido nitrico

concentrato) sempre direttamente binitrotribromobenzina, o con un acido alquanto diluito) il composto bromurato rimase inalterato. Ottenni il mononitrocomposto in via indiretta per scomposizione della paranitroanilina tribromurata (p. 164) la quale per questo comportamento non può avere altra struttura che quella espressa dallo schema:

Br
NO²
Br Br
NH_2

Nitro- 1,3,5- *tribromobenzina.* C_6.Br.NO_2.Br.H.Br.H. Sciogliendo la tribromoparanitroanilina in alcool, saturato previamente con acido nitroso, e riscaldando leggermente la soluzione, dopo aver congiunto al pallone, che la contiene, un lungo refrigerante a riflusso, si osserva avere luogo una energica reazione: svolgonsi torrenti di azoto, che trascinano seco una grande quantità di aldeide. Si completa la scomposizione aggiungendo una seconda volta del nitrito di etile, e riscaldando il tutto per alcune ore sul bagnomaria. Quando lo sviluppo d'azoto cessa del tutto, si distilla lentissimamente una parte del solvente e si lascia raffreddare. I cristalli aghiformi, che non tardano a formarsi in abbondanza, vengono raccolti per filtrazione, e lavati con alcool. È difficile ottenerli incolori per ripetute cristallizzazioni; ma si raggiunge immediatamente tale scopo, sottoponendoli a distillazione. Se si opera su piccole quantità, questa distillazione può eseguirsi sotto la pressione ordinaria; lavorando invece con quantità relativamente grandi, bisogna eseguire quest'operazione nel vuoto. Passa quasi tutta la massa sotto 11 mm. in modo affatto costante verso 177° (non corretto), rimanendo nella storta una piccola quantità d'una sostanza trasparente di color rosso-bruno.

Il prodotto si scioglie difficilissimamente nell'alcool, anche bollente; assai facilmente invece nel cloroformio bollente, dal quale per raffreddamento si ottiene sotto forma di grandissimi prismi quasi incolori. Anche l'etere e l'acido acetico bollente sciolgono abbastanza bene questo prodotto; la soluzione fornisce per spontanea evaporazione grandissimi prismi e tavolette trasparenti, che visti in quantità assumono una leggerissima tinta verdognola. Fondono a 125°,1 e si trasformano per la riduzione

nella ordinaria tribromoanilina; coll'ammoniaca alcoolica in tubi chiusi si scompongono a 170° lentamente con formazione d'una nuova nitrobromoparafenilendiammina.

Riduzione della nitro- 1,3,5- *tribromobenzina.* Il nitrocomposto or ora descritto si riduce difficilmente; bisogna impiegare un grande eccesso di acido cloridrico e di stagno; introdurre in questa miscela il nitrocomposto allo stato di polvere finissima, e riscaldare per molto tempo agitando continuamente. Poco a poco la sostanza si discioglie, il che dimostra aver luogo riduzione. La tribromoanilina è abbastanza solubile nell'acido cloridrico caldo, e cristallizza in gran parte per il raffreddamento. Aggiungendo con precauzione dell'acqua, separasi un'altra quantità di tribromoanilina, che si raccoglie insieme a quella cristallizzata prima. Questa si libera dalle traccie di ossicloruro di stagno, sciogliendola in alcool bollente, dopo averla convenientemente lavata con acqua. La soluzione alcoolica deposita per raffreddamento la tribromoanilina in cristalli bianchissimi. Possono essere sublimati senza subire alterazione. Sì l'uno che l'altro prodotto fonde a 118°. L'azione del nitrito d'etile sulla descritta tribromoanilina fornisce la tribromobenzina di Stueber, in aghi bianchi fusibili a 119°,6. Ne consegue che la tribromoanilina è identica colla ordinaria, che prende origine per l'azione del bromo sulla anilina, e anche per la scomposizione della corrispondente *isatina* clorurata.

Ortonitrobromo-parabiamidobenzina. $C_6 . NO_2 . NH_2 . H . Br . H . NH_2$. Onde rischiarare maggiormente la costituzione della nitrotribromobenzina fusibile a 125°,1, la si riscaldò con ammoniaca alcoolica in tubi chiusi. Bisognò riscaldare a circa 170-180° e continuare il riscaldamento per più giorni. Quando a freddo non formansi più dei cristalli, si apre il tubo, se ne estrae la soluzione rossobruna, la si svapora e si lava il prodotto con acqua, onde eliminare il bromuro ammonico formatosi; indi si cristallizza il residuo da una grandissima quantità d'acqua bollente. Ottengonsi in tal modo magnifici aghi rosso-aranciati (del colore del solfuro di antimonio), che coll'asciugamento acquistano un riflesso aureo. Per averli perfettamente puri, devono essere un'altra volta cristallizzati dall'acqua, usando poi la precauzione di raccoglierli, quando la soluzione è ancor tiepida, inquantochè altrimenti sono accompagnati da una piccola quantità d'un composto contenente acqua di cristallizzazione, che possiede un colore più chiaro. Non fonde ancora a 150°, ma vicino a 163° incomincia a rammollirsi (senza

realmente fondersi), indi sublima parzialmente in aghi di color rosso-rubino, mentre la maggior parte si imbrunisce e subisce scomposizione. Il prodotto non rappresenta, come *a priori* era lecito aspettarsi, una nitrobibromoanilina:

Br, NO_2, N_2H, Br   o NH_2, NO_2, Br, Br

ma costituisce invece una nitrobromobiamidobenzina, inquantochè l'azione dell'ammoniaca non si limita su un atomo di bromo, ma produce invece la sostituzione di due atomi di questo mediante altrettanti residui di ammoniaca. Sciogliendo il composto in un grande eccesso di nitrito di etile e riscaldando il tutto, dopo aver adattato un refrigerante a riflusso, producesi sviluppo di gaz e l'amidoderivato si discioglie. Producesi sempre una piccola quantità d'una sostanza fioccosa di color bruno, che si elimina per filtrazione. Indi si distilla la maggior parte del solvente, si aggiunge al residuo un po' d'acqua, e lo si sottopone alla distillazione con un getto di vapore acqueo. Passa un nitrocomposto quasi bianco, il quale per le sue proprietà, il suo punto di fusione (125°,5), e la sua trasformabilità in ortobromoanilina ottaedrica, fu facile riconoscerlo per ortonitrobromobenzina. Questo fatto preso assieme alla conosciuta costituzione della nitrobromobenzina, conduce per l'amidoderivato all'unica possibile formula:

Br, H_2N, NH_2, NO_2

Binitrotribromobenzina. $C_6 . NO_2 . Br . NO_2 . Br . H . Br$. Disciogliendo la tribromobenzina simmetrica in un eccesso di acido nitrico di 1,54 e riscaldando la miscela sul bagnomaria sino a soluzione completa, formasi la binitrotribromobenzina. Questa si ottiene pura, versando il tutto nell'acqua e cristallizzando il precipitato bianco formatosi, dopo averlo lavato e asciugato, prima dall'acido acetico e indi da una grandissima quantità di alcool bollente. Risultano per lento raffreddamento, dei cristalli aghiformi se la soluzione è concentrata, o anche dei prismi ben sviluppati se la soluzione è sufficientemente diluita.

I cristalli sono perfettamente incolori e dotati di notevole splendore. Fondono a 192°, dando un liquido incoloro.

La potassa acquosa non agisce sul composto; ma l'ammoniaca alcoolica lo trasforma facilmente, dando origine alla produzione di amidoderivati poco solubili, che variano a norma delle circostanze dell'esperienza. Mi occupo ancora dello studio di essi, citando per ora che questi amidoderivati subiscono scomposizione se trattati con potassa, dando dei derivati d'una benzina biossidrilica e, a quanto pare, anche della floroglucina. Ritornerò in altra occasione su questi prodotti e descriverò con essi anche la *trinitrotribromobenzina simmetrica*, che facilmente si forma, trattando la mono- o la binitrotribromobenzina a caldo con una miscela degli acidi solforico e nitrico fumanti. Spero poter in breve provare che la floroglucina e l'acido pirogallico possiedono rispettivamente le formule $C_6 . OH . H . OH . H . OH . H .$ e $C_6 . OH . H . OH . OH . H . H$, corrispondono cioè l'una alla tribromobenzina di Stueber e l'altro a quella di Mitscherlich.

Costituzione dei derivati bisostituiti.

I rapporti, esistenti tra le tribromobenzine (descritte nel penultimo capitolo) e le bibromobenzine, conducono in maniera semplicissima alla determinazione assoluta dei posti occupati dai due atomi di bromo nelle tre bibromobenzine.

E siccome questi ultimi composti sono ora con tutta certezza connessi coi rimanenti derivati bisostituiti a sei atomi di carbonio (inquantochè tutti i dati costituenti delle eccezioni, o contradizioni, furono completamente eliminati mercè il precedente lavoro, che li dimostrò figliate da inesatte ed erronee osservazioni), così arriviamo in pari tempo alla soluzione *definitiva*, dello stesso problema per tutti i derivati benzinici a sei atomi di carbonio.

Richiamando per i dettagli e le vie, onde raggiungere questa determinazione per le bibromobenzine, quanto fu esposto a pag. 126 a 129 e 216 e seguente, mi limiterò qui a constatare che *quella bibromobenzina la quale* per l'aggiunta d'un terzo atomo di bromo *fornisce la tribromobenzina simmetrica* 1,3,5, *è necessariamente la modificazione* 1,3. Fu dimostrato a pag. 227, essere quella bibromobenzina la *parabibromobenzina* mia. Ulteriori conferme di ciò stanno nella da me sperimentalmente provata trasformabilità di questa

stessa mia parabibromobenzina in tutte e tre le possibili tribromobenzine, come pure nell'esistenza di *tre* mononitroparabibromobenzine.

In modo analogo consegue, dal fatto della trasformabilità della mia *metabibromobenzina in due* diverse tribromobenzine, la 1,2,3 e la 1,3,4, per questa mia *metabibromobenzina* la *posizione* 1,2.

E per conseguenza resta per la terza, cioè la mia *ortobibromobenzina* l'unica posizione rimanente, *cioè la* 1,4.

Anche queste due conseguenze sono state ripetutamente confermate, e ciò per varie vie tra loro indipendenti. (Veggasi tribromobenzine e nitrotribromobenzine).

Per quanto riguarda la costituzione degli altri derivati (esacarbonici) bisostituiti, e le principali reazioni che li connettono collo bibromobenzine, mi è parso il modo più adatto e breve, di farne l'esposizione sotto forma di tabelle.

Però prima di esporre quelle tabelle, non posso far a meno di ritornare sull'argomento della significazione dei prefissi ORTO, META e PARA, inquantochè la confusione regnante nella nomenclatura dei composti bisostituiti (già sopra accennata a pag. 119) si è di recente assai aumentata pel fatto che anche la Scuola di Bonn, sta per abbandonare completamente la primitiva significazione di detti prefissi, come già venne usata nel trattato di Kekulé. Il principio direttivo per la nomenclatura impiegata in questa memoria, e perciò anche nelle seguenti tabelle, è già stato discusso a pag. 131 e nella nota appiedi pag. 174. I prefissi furono usati nel loro significato originario, e s'intendono per *orto-*, *para-* e *meta- derivati quelle medesime sostanze cui Kekulé* nel suo “ *Lehrbuch der Organischen Chemie* „ vol. II, pag. 493 a 744 e vol. III, pag. 1 a 250 *diede le stesse denominazioni.*

È perciò quasi ozioso il ricordare nuovamente che quella tabella in tal riguardo si accorda perfettamente a quella data da Kekulé, vol. III, pag. 25, per tutte quelle sostanze che figurano nella sua e nella mia.

Epperò se in oggi si volesse seguire la maggioranza dei chimici e conferire la denominazione di *ortoderivati* ai composti *della serie* 1,2 per la ragione che, quattro anni fa, erroneamente si credette di aver provato appartenere quella posizione 1,2 ai corpi che portavano originariamente il nome di ortoderivati, ne verrebbe la conseguenza che *nessuna delle sostanze citate dal Kekulé nei suoi:* “ BENZOLDERIVATI „ da pag. 1 a 502 *come ortoderivato, può con-*

servare questa denominazione; e similmente *perderebbero le loro denominazioni di meta- e di paracomposti le sostanze indicate come tali dal Kekulé* nel libro citato; eccettuati soltanto l'acido parafenolsolforico (che probabilmente corrisponde all'idrochinone e non alla resorcina, come opinava Kekulé quando gli diede il nome) e l'acido paraossibenzoico (il di cui nome rimonta ad una data anteriore a quella in cui si adottò l'uso dei prefissi per le tre serie).

Tutti questi accennati cambiamenti di denominazione non stanno però così isolati come l'enormità della confusione da essi generata potrebbe far supporre, inquantochè essi trovano, benchè in minor scala, già una analogia nella abbastanza strana scoperta, fatta alcuni anni addietro, secondo la quale l'acido *oleico,* che diede il nome di *serie oleica* ad un grande numero di acidi, *non* appartiene *punto* alla *vera serie oleica!*

	ORTO- 4 5 3 6 2 1 $C_6RHHRHH$	PARA- 4 5 3 6 2 1 $C_6RHRHHH$	META- 4 5 3 6 2 1 $C_6RRHHHH$
$\left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \end{array} \right.$	**Idrochinone**	**Resorcina**	**Pirocatechina**
$\left\{ \begin{array}{l} OH \\ NO_2 \end{array} \right.$	**Nitrofenol non volatile** Isonitrofenol di Fritsche; bianco fonde a 110-111°.	**Paranitrofenol** ottenuto ultimamente da Fittig dalla paranitroanilina.	**Nitrofenol volatile** giallo; fonde a 45°.
$\left\{ \begin{array}{l} OH \\ NH_2 \end{array} \right.$	**Ortoamidofenol** si trasforma in chinone per l'ossidazione.		**Metaamidofenol** ottenuto da Schmitt e Cook per riduzione del metanitrofenol.
$\left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \\ NH_2 \end{array} \right.$	**Ortoamidoanisol** Brunck; identico all'anisidina di Cahours; fonde a 54°		**Metaamidoanisol** liquido bollente a 216°. Trasformabile in Guajacol ed in metajodoanisol.
$\left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \\ NO_2 \end{array} \right.$	**Ortonitroanisol** bianco; fonde a 48°; bolle a 258-260°.		**Metanitroanisol** giallo; fonde a + 9°; bolle a 265°.
$\left\{ \begin{array}{l} NO_2 \\ NO_2 \end{array} \right.$	**Ortobinitrobenzina** fonde a 172°.	**Binitrobenzina ordinaria** fonde a 89°,9	**Metabinitrobenzina** fonde o 117°,9.
$\left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ NH_2 \end{array} \right.$	**Ortobiamidobenzina** dalla ortobinitrobenzina, fonde a 140°, dà chinone coll'ossidazione.	**Parabiamidobenzina** dalla binitrobenzina ordinaria; fonde a 63°.	**Metabiamidobenzina** di Griess; della metabinitrobenzina; fonde a 99°.
$\left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ NO_2 \end{array} \right.$	**Ortonitroanilina** di Arppe; prodotto principale dell'azione dell'acido nitrico sulle anilidi; per riduzione della ortobinitrobenzina; fonde a 145°,9.	**Paranitroanilina** dalla binitrobenzina ordinaria; fonde a 109°,9.	**Metanitroanilina** della metabinitrobenzina; dal metanitroanisol; metanitrobromo- e metanitrojodobenzina; prodotto accessorio dell'az. dell'acido nitrico sulle anilidi, fonde a 71°,5; possiede un colore assai più cupo dei suoi isomeri.
$\left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ Cl \end{array} \right.$	**Ortocloroanilina** detta ottaedrica; dalla ortonitroanilina dell'acetanilide; per riduzione dalla ortonitroclorobenzina.	**Paracloroanilina** dalla paranitroanilina; liquida.	**Metacloroanilina** per riduzione della meta-(γ) nitroclorobenzina; base assai più debole delle sue isomere.
$\left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ Br \end{array} \right.$	**Ortobromoanilina** detta ottaedrica; dalle anilidi con bromo; per riduzione della ortonitrobromobenzina, ottenuta in via diretta o dalla nitroanilina; fonde a 66°4.	**Parabromoanilina** dalla paranitroanilina; cristallizza a 0°.	**Metabromoanilina** dalla metanitroanilina; dalla meta- (γ) nitrobromobenzina di Huebner e Alsberg, cristallizzabile; fonde sopra 30°.

	ORTO-	PARA-	META-
	4 / 5 3 / 6 2 / 1 / $C_6RHHRHH$	4 / 5 3 / 6 2 / 1 / $C_6RHRHHH$	4 / 5 3 / 6 2 / 1 / $C_6RRHHHH$
NH_2 / I	**Jodoanilina ordinaria** dalla anilina con I; riduzione delle o.nitrojodobenzine (di 171°,5 p. di fusione); fonde a 60°, cristallizza in prismi.	**Parajodoanilina** dalla paranitroanilina, fonde a 25°, cristallizza in tavolette.	**Metajodoanilina** vedi la nota a pag. 137.
OH / Cl	**Ortoclorofenol** ottenuto da Dubois, con fenol e cloruro di solforile; dalla ortocloroanilina; fonde a 41°. Dà idrochinone, se fuso con KOH.		
OH / Br	**Ortobromofenol** dalla o-bromoanilina; prodotto dell'azione del Br sul fenol; fonde a 66°,4.	**Parabromofenol** dalla parabromoanilina; prodotto accessorio dell'azione del Br sul fenol (almeno in certe condizioni); liquido. Dà resorcina con KOH.	**Metabromofenol** dalla m- bromoanilina dal m- amido fenol; prodotto accessorio dell'az. del Br sul fenol; liquido.
OH / I	**Ortojodofenol** dalla ortojodoanilina; dall'ortoamidofenol; prodotto dell'az. del jodio, ec. sui fenol, aghi stiacciati; dà idrochinone, fuso con KOH.	**Parajodofenol** dalla parajodoanilina; dall'azione del I e HgO sul fenol; cristallizza in aghi. Dà resorcina se fuso con KOH.	**Metajodofenol** dal metaamidofenol; dal jodoortonitrofenol per sostituzione del gruppo NO_2 con H; prodotto accessorio dell'az. del I e IO_3H sul fenol; liquido puzzolente; da pirocatechina, se fuso con KOH.
I / I	**Ortobijodobenzina** fonde a 129°,4.	**Parabijodobenzina** fonde a 40°,5; bolle a 285°.	**Metabijodobenzina** solido; bolle a temperapiù alta dei suoi isomeri; vedi pag. 137.
I / Br	**Ortojodobromobenzina** dalla bromoanilina corrispondente; fonde a 91°,9; bolle a 251°,5.	**Parajodobromobenzina** dalla parabromoanilina; liquido; bolle a 252°,0.	**Metajodobromobenzina** dalla metabromoanilina, liquida, bolle a 257°,4.
Br / Br	**Ortobibromobenzina** dalla ortobromoanilina; dall'o- bromofenol; da benzina e Br come prodotto principale. Fonde a 89°,3; bolle a 218,7.	**Parabibromobenzina** dalla parabromoanilina; dalla bibromoanilina ordinaria; liquido, bolle a 219°,4.	**Metabibromobenzina** dalla metabromoanilina prod. accessorio dall'az. del-Br sulla benz. Fonde a 1°; bolle a 223°,8.
I / Cl	**Ortojodoclorobenzina** solido; bolle a 227°,6.		**Metajodoclorobenzina** liquida, bolle al disopra di 233°.

	ORTO- $C_6RHHRHH$	PARA- $C_6RHRHHH$	META- $C_6RRHHHH$
$\begin{cases} Cl \\ Cl \end{cases}$	**Ortoclorobenzina** dall'ortonitroanilina; da benzina e Cl, fonde 56°,4; bolle a 173°.	**Parabiclorobenzina** dalla paracloroanilina; dalla bicloroanilina; liquida; bolle a 172°,1.	
$\begin{cases} Cl \\ Br \end{cases}$	**Ortoclorobromobenzina** dalla ortocloro- e dalla ortobromoanilina; fonde a 67°,4; bolle a 196°,3.		
$\begin{cases} Cl \\ NO_2 \end{cases}$	**Ortocloronitrobenzina** dalla ortonitroanilina; prod. princip. dall'az. del NO_3H sulla clorobenzina; fonde a 83°.	**Paracloronitrobenzina** dalla paranitroanilina; fonde a 48°.	**Metacloronitrobenzina** prod. accessorio dell'az. dell'ac. nitrico sulla clorobenzina.
$\begin{cases} Br \\ NO_2 \end{cases}$	**Ortobromonitrobenzina** dalla ortonitroanilina; prod. princip. dell'az. del NO_3H sulla bromobenzina; fonde a 125°,5.	**Parabromonitrobenzina** dalla paranitroanilina; fonde a 56°,4.	**Metabromonitrobenzina** dalla metanitroanilina; prod. access. dell'az. dell'ac. nitrico sulla bromobenzina; giallo-verde, fonde a 43°,1.
$\begin{cases} I \\ NO_2 \end{cases}$	**Ortojodonitrobenzina** dalla ortonitroanilina; prod. primo dell'az. dell'ac. nitrico sulla jodobenzina; fonde a 171°4; verdognolo assai chiaro.	**Parajodonitrobenzina** dalla paranitroanilina; fonde a 36°.	**Metajodonitrobenzina** dalla metanitroanilina; prod. accessorio dell'az. dell'ac. nitrico sulla jodobenzina; fonde a 49°4; giallo citrino intenso.
$\begin{cases} SO_3H \\ SO_3H \end{cases}$		**Ac. benzolbisolforico**	
$\begin{cases} SO_3H \\ Br \end{cases}$		**Ac. bromobenzolsolforico.** dalla bromobenzina	
$\begin{cases} SO_3H \\ Cl \end{cases}$		**Ac. clorobenzolsolforico** dalla clorobenzina.	
$\begin{cases} SO_3H \\ I \end{cases}$		**Ac. parajodobenzolsolforico** ottenuto da Paternò e Koerner, trattando la jodobenzina con ac. solforico. Dà facilmente e in modo quantitativo resorcina.	**Ac. jodobenzolsolforico?** ottenuto dall'ac. nitrobenzosolforico di Schmitt; completamente diverso dall'isomero; si comporta colla potassa presso a poco come l'ac. parafenolsolforico di Kekulé, dando difficilissimamente e in piccole quantità resorcina, o una sostanza a quella molto rassomigl.

	ORTO-	PARA-	META-
	4 5 3 6 2 1 $C_6RHHRHH$	4 5 3 6 2 1 $C_6RHRHHH$	4 5 3 6 2 1 $C_6RRHHHH$
$\begin{cases} NO_2 \\ SO_3H \end{cases}$			L'ac. nitrobenzolsoforico, ottenuto da Schmitt dalla nitrobenzina, è probabilmente un derivato di questa serie; in tutti i casi *non* appartiene alla serie 1,3.
$\begin{cases} NH_2 \\ SO_3H \end{cases}$	L'acido solfanilico appartiene probabilmente a questo posto?		Acido amidobenzolsolforico dal nitrobenzolsolforico precedente.
$\begin{cases} OH \\ SO_3H \end{cases}$	**Ac. fenolparasolforico di Kekulé?**		**Ac. fenolmetasolforico** Si trasforma quantitativamente in pirocatechina.

In quanto riguarda i derivati del toluene e dell'acido benzoico, ecc., dei quali finora non mi occupai, io divido le opinioni generalmente ammesse, e ritengo perciò (in base alle loro proprietà fisiche) la costituzione dei tre monobromotolueni espressa nel modo seguente:

$\begin{cases} CH_3 \\ Br \end{cases}$	1,4 **Bromotoluene cristalliz.** dalla toluidina ordinaria. Prod. princip. dell'az. del Br. sul toluene. Dà coll' ossidaz. acido bromodracilico e bolle a 184°,6.	1,3 **Bromotoluene della serie benzoica.** Dalla 1,4 toluidina monobromurata, e dalla 1,2 toluidina monobromurata. Dà per l'ossidazione ac. bromobenzoico ordinario e bolle a 184°,3.	1,2 **Bromotoluene della serie salilica** Dalla 1,2 toluidina sintetica; bolle a 182°.
OCH_3 $COOH$	**Acido anisico**	**Ac. metilossibenzoico**	**Ac. metilsalicilico**
$\begin{cases} OCH_3 \\ CH_2OH \end{cases}$	**Alcool anisico** bolle a 258°,8, fonde a 25°.		**Alcool metilsalicilico** bolle a 247°,5.
$\begin{cases} NH_2 \\ COOH \end{cases}$	**Ac. amidodracilico**	**Ac. amidobenzoico**	**Ac. antranilico**

Intorno alla costituzione del mesochinone.

Essendo stati riconosciuti, in modo irrefragabile, l'idrochinone e perciò anche il chinone quali derivati della serie 1,4; e richiedendo anche i differenti modi di formazione, ecc., del timochinone l'ammissione dei due atomi d'ossigeno di questa sostanza

nella medesima posizione 1,4 come la più probabile, escludendo direttamente quella 1,3; e finalmente non essendo fin ora stato ottenuto un chinone a sei o sette atomi di carbonio, che contenesse i suoi due atomi di ossigeno in modo provato nelle posizioni 1,3 o 1,2; così non si potrà passare sotto silenzio il *mesochinone*, non ha guari descritto da Fittig. E ciò principalmente per la ragione che la maggioranza dei chimici inclinerà senza dubbio, ad attribuire ai due atomi d'ossigeno di questo corpo la posizione 1,3.

Benchè non voglia fin d'ora negare ogni probabilità a questo modo di vedere, considero tuttavia questione irresoluta, se realmente possono esistere dei chinoni della serie 1,3. Farò in primo luogo osservare, che due analisi di questa sostanza, eseguite da me nell'inverno 1871-72 (1) diedero una considerevole deficienza in carbonio. Quand'anche questi risultati (ai quali, perchè è possibile si riferiscano ad una sostanza non ancor pura, non voglio concedere troppo peso) si dimostrassero in seguito come erronei, e il Fittig ci portasse le prove inconfutabili, che effettivamente esiste un chinone a nove atomi di carbonio, derivante dal mesitilene e contenente ancor i tre gruppi metilici disposti come questo, tuttavia io considererei ancora come prematura l'eventuale ulteriore conclusione che i due atomi di ossigeno dovessero trovarsi nella posizione 1, 3. E vi potrei veder soltanto un fatto che ci stimoli, per non dire c'impegni, a studiare nuovamente dalle fondamenta la costituzione del mesitilene stesso. Come in altro luogo già sviluppai nel 1869, e come in questa memoria a pag. 120 di nuovo esposi, la prova della costituzione del mesitilene non può dedursi in verun modo dalla sua formazione.

Teoricamente, in ogni aggregato di atomi, i cui componenti trovansi in moto oscillatorio, l'ampiezza delle oscillazioni per ogni atomo deve aumentare per l'azione del calore, e può quindi facilmente avvenire che per un qualunque atomo quest'ampiezza raggiunga una grandezza tale, da farlo entrare nella sfera d'attrazione d'un altro atomo e non ritorni più al posto primitivo; il

(1) La formazione del nominato chinone mi è nota sin dal 1871; la circostanza che una assai considerevole quantità di mesitilene acquistato e purificato per lo studio di quel chinone si perdette in causa del rigoroso inverno 1871-1872, di più gli altri lavori in cui era impegnato e l'avvenuta pubblicazione del Fittig sullo stesso argomento, mi impedirono di riprenderne la ricerca.

qual fatto causerà poscia la formazione d'un nuovo stato di equilibrio, e costituirà nel suo insieme una *trasposizione molecolare* della primitiva sostanza in una metamera.

Hofmann, colle sue reciproche trasformazioni delle diverse toluidine mediante semplice riscaldamento, ha inconfutabilmente provato, avverarsi tali trasformazioni anche per le sostanze aromatiche le più stabili. Posso inoltre aggiungere che delle esperienze fatte con tutta cura, mi dimostrarono nel modo più convincente: che l'acido ossisalicilico puro, il quale mediante la perdita di anidride carbonica dovrebbe fornire il solo idrochinone, dà invece effettivamente una miscela di questo composto con pirocatechina, e come sia possibile cambiare a volontà le quantità relative delle due sostanze, cambiando le condizioni della scomposizione, ed in ispecie la temperatura. È appena necessario far osservare, che la temperatura atta a produrre un simile effetto dovrà essere variabile per diversi corpi e che in massima sarà più bassa quando contemporaneamente entrano in reazione degli agenti energici e quando l'uscita d'una parte degli atomi costituenti produce, già per sè, un disturbo di equilibrio.

Quindi non può stabilirsi la costituzione del mesitilene se non per mezzo di un *accurato* e *dettagliato* studio dei suoi prodotti di sostituzione.

Risultamenti e considerazioni teoriche.

Oltre le sostanze descritte in questa memoria altre nuove ne ottenni in discreto numero e le studiai più o meno dettagliatamente; per le ragioni esposte a pag. 124 preparai anche un certo numero di prodotti già conosciuti, in quantità considerevole, e impiegando la massima cura nella loro purificazione. Credo però prematuro, di estendermi ora su di essi: benchè certamente si traveggano già dei rapporti fra la costituzione chimica (composizione e struttura) e le proprietà fisiche loro, è ancor certamente di gran lunga troppo ristretto il numero dei fatti, per dedurne delle conseguenze, che oltre al carattere d'una semplice ipotesi possono pretendere anche quello della probabilità. In ogni caso tali rapporti non sono di natura tanto semplice come *a priori* forse era lecito aspettarsi.

Di certo le proprietà fisiche dei corpi sono in primo luogo una funzione della composizione e struttura loro, sulla di cui

forma nulla ancora si sa; funzione probabilmente molto complessa e per il di cui studio occorrerà un imprevedibile numero di fatti, onde poter sufficientemente restringere la cerchia delle rappresentazioni possibili.

All'incontro manifestasi, a quanto sembra, tra le singole proprietà fisiche una connessione relativamente semplice, sulla quale spero poter ritornare fra breve.

Per tali motivi non tratterò quell'argomento se non di volo; esporrò invece in questo capitolo alcuni altri risultamenti sperimentali, che conducono a delle considerazioni d'un ordine diverso.

Delle regolarità nelle proprietà fisiche dei composti isomeri studiati.

Riservando dunque ad altra occasione la dettagliata esposizione di tali regolarità fisiche, mi limito per ora ad enumerare alcuni fatti che vi si riferiscono.

Osservai che tra nitrocloro-, nitrobromo- e nitrojododerivati di costituzione identica esiste generalmente una sorprendente rassomiglianza, che si estende su tutte le proprietà fisiche e sul loro comportamento chimico; di più fra corrispondenti cloro- e bromoderivati pare esistere un regolare isomorfismo, ciò che si ripete (non sempre però) fra i composti jodurati e i precedenti.

Principalmente il colore dei composti molte volte costituisce un dato importante per la costituzione dei medesimi: di fatti la tinta di composti di analoga struttura è assai vicina; in modo però che l'intensità sua cresce, passando dai cloro- ai bromo- e jododerivati, ben inteso quando i cristalli siano d'identico spessore. Ciò vale tanto per gli immediati derivati benzinici quanto per i derivati dell'anilina e del fenol, ed i sali di questi ultimi. In special modo poi i composti contenente un gruppo NO_2 verso un atomo di cloro di bromo di jodio, o un gruppo di OH, di NH_2, ecc., nella posizione meta (1,2), hanno una colorazione più carica. Ricordo a tale riguardo i composti: metanitroclorobenzina, metanitrobromobenzina, metanitrojodobenzina, metanitrofenol e metanitroanilina. Questa maggiore intensità di tinta si constata anche per quei triderivati, i quali come la β-binitrojodobenzina, il β-binitrofenol e la β-binitroanilina:

O_2N ⬡ NO_2 / I O_2N ⬡ NO_2 / OH O_2N ⬡ NO_2 / NH_2

contengono due gruppi NO_2 per cadauno verso un atomo di jodio (di Cl di Br, o un gruppo di OH, NH_2) nella posizione meta 1,2. Quella intensità non si ha però se all'incontro un gruppo NO_2 verso due atomi di I, di Br. ecc. trovasi nella stessa posizione meta. Così i composti:

Cl Cl / NO_2 Br Br / NO_2 I I / NO_2

sono completamente incolori e, se opachi, perfettamente bianchi. Similmente sono quasi incolori e la metabinitrobenzina e la β-binitroortobiclorobenzina (pag. 167):

NO_2 / NO_2 Cl / NO_2 / NO_2 / Cl   Cl / NO_2 / O_2N / Cl

nella quale ultima ognuno dei due gruppi NO_2 trovasi rispetto ad un atomo di cloro nella posizione meta, ed alla quale, dietro esperienze sul prodotto di riduzione, pare spetti la prima delle due formule.

Delle nitrobibromobenzine, quella di color più carico è la nitroparabibromobenzina:

NO_2 / Br / Br

che raggiunge in intensità il colore dello zolfo di Sicilia; segue la nitroortobibromobenzina (pag. 176), e viene indi probabilmente anche la nitrometabibromobenzina:

NO_2 / Br / Br

che sinora non si è potuta ottenere perfettamente pura. Le altre nitrobibromobenzine sono o del tutto o quasi incolore.

Anche rispetto all'odore ed alla solubilità hanno luogo delle analogie assai marcate per i cloro-, bromo- e jododerivati tra essi loro corrispondenti, limitatamente però, chè la solubilità e l'odore aumentano dai jodo- ai bromo- e cloroderivati.

In modo consimile si effettua l'eventuale scambio di un elemento sostituente in analoghi composti di questa natura, a dei posti corrispondenti. Anche a tal riguardo si constata una graduale differenza, inquantochè lo scambio del cloro avviene in modo più facile, in minor tempo e a più bassa temperatura, mentre all'incontro i derivati jodurati richiedono condizioni opposte. Questo fatto, già accennato per la binitroclorobenzina, la binitrobromobenzina e la binitrojodobenzina (vedi p. 138) si è dimostrato avverarsi come regola generale per tutti i nitro- e solfocomposti; ciò che probabilmente è in relazione alla natura più acida del cloro rispetto al bromo e jodio; acidità che in unione all'azione del gruppo NO_2 ha per conseguenza una più considerevole diminuzione della stabilità, che caratterizza i derivati benzinici.

Per quanto spetta ai punti di ebollizione, appariscono in alcuni casi delle regolarità assai pronunciate, che sembra siano di natura relativamente semplice, ove si piglino in considerazione, oltre alla struttura, anche la natura dei gruppi che sostituiscono l'idrogeno. Mentre in molti casi i punti d'ebollizione per corrispondenti 1,4- e 1,3-composti risultano di poca differenza, staccansi spesse volte sensibilmente da questi i punti di ebollizione degli 1,2-derivati, e però possono trovarsi molto più elevati o più bassi dei corrispondenti 1,4- e 1,3-derivati.

Queste regolarità intendo di trattarle estesamente in una speciale pubblicazione.

A tale scopo ho già in questi ultimi anni nuovamente stabiliti i punti di ebollizione di molte sostanze aromatiche conosciute e incominciato anche delle esperienze, per rendere indipendenti le determinazioni termometriche (mediante riferimento al termometro ad aria) da un dato termometro.

Finalmente i *punti di fusione*, sembra diano poco speranza di rinvenire delle regole semplici, inquantochè, a mo' d'esempio, un clorocomposto può avere un più elevato punto di fusione che il corrispondente bromo- e jododerivato. Daltronde non ha luogo in alcuno dei tre seguenti gruppi una progressione aritmetica nell'aumento dei punti di fusione dei singoli membri

di composti simmetrici, corrispondenti alla tribromobenzina simmetrica:

Tricloro-	benzina	1,3,5
Bromobicloro-	„	„
Bibromocloro-	„	„
Tribromo-	„	„
Nitrobicloro-	benzina	simm.
Nitroclorobromo	„	„
Nitrobibromo-	„	„
Nitrobibromo-benz.	„	simm.
Nitrojodobromo-benz.	„	„
Nitrobijodo-benz.	„	„

Sull'influenza esercitata dalla natura dei gruppi sostituenti nella trasformazione dei composti monosostituiti in bisostituiti.

Giova aggiungere a questo lavoro alcune osservazioni sulla trasformazione dei prodotti monosostituiti in bisostituiti, specialmente rispetto al posto che, sotto date condizioni, va ad occupare il secondo gruppo di fronte al primo; imperocchè le osservazioni, che vi si riferiscono, guidano ad alcune conseguenze non prive d'interesse, ed alle quali si collegano delle considerazioni d'un altro ordine.

Benchè sin da principio non sia mai stato messo in dubbio che un gruppo già introdotto nella benzina, in sostituzione ad un atomo d'idrogeno, debba esercitare una determinata influenza sulla scelta del posto che occuperà un nuovo gruppo entrante — influenza che si potrebbe dire *orientante*, — con tutto ciò, come è noto, non fu finora possibile di precisarla maggiormente e stabilire delle leggi sempre valevoli, per mezzo delle quali si possa prestabilire il posto che il nuovo gruppo entrante sarà per prendere rispetto all'esistente.

Notoriamente il Kekulé e il Baeyer basandosi su considerazioni teoriche, emisero a questo riguardo due ipotesi diametralmente opposte; e d'altro canto il Meyer partendo da un numero troppo limitato di più o meno accertati risultati sperimentali e non scevri di osservazioni erronee, dedusse anch'esso una consimile regola. Questi tentativi tutti si dimostrarono successivamente insostenibili, e Meyer anzi ha già ritirato la propria legge.

Dopochè oggi per mezzo di questo lavoro è stata determinata numericamente con tutta certezza la struttura di un assai ragguardevole numero di derivati benzinici, o con altre parole, dopochè mediante diretti e concludenti esperienze per moltissimi corpi è stato definitivamente risoluto il problema dell'assoluta determinazione del luogo chimico, da me posto nel 1866, diviene ora possibile, — ove si prenda in considerazione la natura dei gruppi o atomi, cioè di quelli nella benzina già contenuti e di quelli entranti, nonchè le condizioni della reazione — diviene possibile, dico, di prestabilire con grande probabilità il posto che andrà ad occupare il nuovo gruppo entrando in una benzina sostituita.

Ecco delle regole:

1° Se del cloro, bromo, jodio, o dell'acido nitrico agiscono su della cloro-, bromo-, o jodobenzina, su dell'anilina, del fenol o del toluene, in modo da sostituire un solo atomo d'idrogeno nei nominati corpi, generando cioè un derivato bisostituito, formasi *sempre* qual *derivato principale* un derivato appartenente *alla serie* 1, 4, e contemporaneamente prende origine come prodotto secondario (in quantità del 14 al 45 per cento dei prodotti) un derivato della serie 1, 2 e precisamente formasi di quest'ultimo una quantità tanto maggiore quanto più violenta era stata la reazione. (Pel fenol e il toluene risultano contemporaneamente, in condizioni non del tutto note, delle quantità variabili dei composti 1, 3).

2° Ove il gruppo già esistente nella benzina è di natura acida, essendo costituito dai residui COOH, NO_2, SO_3H, risulta per l'azione degli stessi agenti (ove non avvenga distruzione e uscita del gruppo esistente) qual derivato principale un corpo appartenente alla serie 1, 3, formandosi contemperaneamente dei derivati della serie 1, 2, e qualche volta anche della 1, 4.

3° Se sui sopra nominati composti: clorobenzina, ecc., agisce invece dell'acido solforico, si avrà come prodotto principale un composto della serie 1, 3, assieme a quantità variabili, qualche volta minime di derivati 1, 2.

4° Introducendo del cloro, del bromo, del jodio, o il gruppo NO_2 in modo diretto e sino a saturazione nei derivati del fenol, e dell'anilina, si sostituiscono gli atomi d'idrogeno esistenti ai due posti 2 e 6 (vicini al gruppo NH_2, o OH ammessi al posto 1) e al posto 4 (diametralmente opposto ai nominati gruppi); dimo-

ATOMO O GRUPPO ESISTENTE al posto 1	SERIE A CUI APPARTIENE IL DERIVATO RISULTANTE PER L'ENTRATA DI				
	Cl	Br	I	NO_2	SO_3H
Cl	1,4 probabil. 1,2	1,4 1,2	1,4	1,4 1,2	1,3
Br	esce il bromo	1,4 1,2	?	1,4 1,2	1,3
I	il jodio esce	il jodio esce	1,3	1,4 1,2	1,3
OH	1,4 1,2	1,4 1,2 1,3 (1)	1,4 1,2 1,3 (3)	1,4 1,2 (4)	1,4 o 1,3? (6) 1,2
NH_2	1,4 (2)	1,4	1,4	1,4 1,2	1,4?
CH_3	1,4	1,4 1,2 1,3	?	1,4 1,2 1,3 (5)	1,4 1,2
NO_2	Avviene scomposizione	Avviene scomposizione	Il gruppo NO_2 esce	1,3 1,2 1,4	1,2 ?
SO_3H	?	?	?	?	1,3
COOH	1,3	1,3	1,3	1,3 1,2	1,3

(1) Vedi pag. 202 e 204.

(2) Nell'azione del cloro e del bromo sulla acetanilide non formasi metacomposto, probabilmente perchè in istato nascente si trasforma nel bibromoderivato.

(3) Hlasiwetz.

(4) La quantità dei due mononitroderivati varia colla temperatura; nella stagione fredda formasi di preferenza il composto 1,4, nell'estate all'incontro quello 1,2.

(5) Nell'ossidazione del jodotoluene (con cromato di potassa e acido solforico) risultante dalla *pseudotoluidina di Rosenstiehl* formasi l'acido jodobenzoico della serie 1,3. La mia toluidina sintetica non fu da me in tale riguardo ancor studiata.

(6) La costituzione dell'acido parafenolsolforico di Kekulé non mi pare ancor provata; e nello stesso modo credo incerta la struttura dell'ac. solfanilico. Quest'ultimo se allo stato di sale potassico viene distillato con KCy, fornisce un amidobenzonitrile, che coll'ac. cloridrico non si saponifica scomponendosi invece con formazione di CO_2 e anilina.

dochè il prodotto finale è costituito da un derivato trisostituito del fenol, o dell'anilina, ove non si sianò impiegati dei derivati di sostituzione di queste due sostanze contenenti già ai posti 3 e 5, o in uno, o in tutti e due in luogo dell'idrogeno un gruppo o elemento sostituente.

5° Qualora s'introduca in una delle toluidinc sino a saturazione del cloro, del bromo, del jodio, o il gruppo NO_2, è il residuo NH_2 (ammesso al posto 1) e non il gruppo CH_3, che determina la posizione del nuovo elemento entrante, inquantochè questo va a sostituire i tre atomi d'idrogeno 2, 6 e 4, e causa la formazione d'una toluidina trisostituita, ove tuttavolta ad uno degli or detti posti 2, 4, 6, *non* trovisi diggià il gruppo metilico, che renderebbe impossibile l'ingresso al suo posto dell'elemento sostituente.

I fatti che riguardano la formazione dei biderivati sono riassunti nella tabella a pag. 255, in cui i prodotti principali restano indicati con carattere grosso. Pel resto la tabella si spiega da sè stessa.

Di questa *influenza orientante* del gruppo già introdotto nella benzina sul posto dell'entrante atomo, o gruppo, si può ora determinare il *valore* per una data sostanza e per date condizioni. È evidente che se si ricercano le quantità dei derivati 1, 4, 1, 3 e 1, 2, che in un dato caso effettivamente si formano, e si confrontano con quelle che dovrebbero invece risultare, ove tale influenza non esistesse, si riesce a misurare, al meno in modo relativo, quell'influenza esistente.

Facilmente si vede che senza la detta influenza orientante, nella diretta trasformazione d'un derivato monosostituito in uno bisostituito, da 5 mol. del primo composto dovrebbero formarsi del secondo:

2	mol. del derivato	1,2
2	„	1,3
1	„	1,4

E per vero, contenendo una massa ponderabile un grandissimo, per non dire un infinito numero di molecole, secondo la legge dei grandi numeri, il nuovo gruppo entrante, senza la detta influenza, andrà ad occupare tante volte il posto 2, quanto il 3, il 4, il 5 ed il 6, e dovrebbero perciò generarsi:

n	molecole	1,2
n	„	1,3
n	»	1,4
n	„	1,5
n	„	1,6;

e siccome inoltre i composti 1,2 sono identici a quelli 1,6, e quelli 1,3 agli 1,5 (come sperimentalmente ho provato nel corso di questo lavoro); ed essendo finalmente tutti questi composti fra loro isomeri e perciò di ugual peso molecolare, devono necessariamente risultare:

	20 per cento del prodotto finale,	di composto	1,4
	40 „	„	1,3
e	40 „	„	1,2

Confrontando ora questi numeri colle quantità effettivamente risultanti in date condizioni, si giungerà a determinare, al meno in modo relativo, il valore o l'intensità dell'influenza orientante per quelle condizioni.

Se, per esempio, l'acido nitrico di 1,54 p. s., agendo ad una data temperatura e in date quantità sulla monobromobenzina pura e asciutta, dà origine a circa:

33 p. c. (del prodotto finale)	di composti	1,2
67	„	1,4
0	„	1,3,

ne consegue che la forza esercitata dall'atomo di bromo nel senso di portare il gruppo NO_2 al posto 4, è *quattro* volte quella, che viene messa in giuoco onde produrre la formazione d'un composto 1,2; mentre lo stesso atomo di bromo esercita, rispetto alla sostituibilità del posto 3, un'azione contraria e impedisce direttamente la formazione del composto 1, 3, il quale senza l'influenza del bromo dovrebbe costituire il 40 per cento del prodotto finale.

Trasformando l'acetanilide (col processo descritto a pag. 133) in nitroaniline, risultano in modo assai costante da 100 grammi di acetanilide:

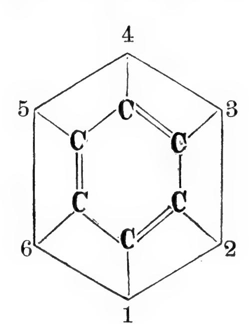
14 a 16 gr. di meta- (1,2) nitroanilina
69 gr. circa di orto- (1,4) nitroanilina;

mentre, tolta quell'influenza orientante, le quantità di meta- e ortonitroanilina dovrebbero trovarsi nel rapporto di 2 ad 1 invece del constatato di 1 a 5, il che dimostra che tale influenza dell'atomo di bromo sul posto da occuparsi mediante l'entrante gruppo NO_2, è dieci volte più forte, nel senso di produrre la sostituibilità del posto 4, che non lo sia per quella del posto 2; lasciando fuori di considerazione il fatto che non si forma un composto 1, 3.

A queste considerazioni, parmi, non si possa negare un certo interesse teorico, e credo essere ora cosa di somma importanza stabilire le condizioni nelle quali varia il rapporto fra le quantità degli isomeri formantisi, e ritrovare specialmente quelle circostanze, nelle quali l'uno o l'altro diventa prodotto unico o sparisce del tutto, inquantochè da tali fatti potrebbero eventualmente risultare delle conseguenze d'un ordine affatto nuovo sull'essenza delle reazioni chimiche.

Sulla dipendenza fra l'azione del gruppo NO_2*, che favorisce la sostituibilità del cloro, bromo, iodio, ecc., e la posizione relativa dello stesso gruppo* NO_2.

Quale ulteriore risultato si ha: che l'azione " *rilassante* " (dissolvente la stabilità; " der lockernde Einfluss " in ted.) del gruppo NO_2 che facilita l'uscita ossia la sostituibilità del cloro (e del Br, I, NH_2, OCH_3. ecc.) si limita (nei derivati bi- e trisostituiti almeno) a quegli atomi alogeni, ecc., che verso questo gruppo NO_2 trovansi nelle posizioni 1, 2 (pari a 1, 6) e 1, 4; e non si estende qunto a quelli che si trovano verso lo stesso gruppo nella posizione 1, 3 (o 1, 5). Questo fatto si dura fatica a comprenderlo, e trova difficile spiegazione, volendo stare allo schema originario di Kekulé:



In fatti, se anche questo schema lascia al momento irresoluto se quella citata influenza snervante d'un gruppo NO_2 (che si trova

al posto 1) si eserciti con maggior intensità sopra un atomo (di cloro, bromo, ecc.) situato al posto 2 (pari a 6) e non minore su un atomo situato al posto 4, o se forse abbia invece luogo il caso opposto, è in ogni modo da attendersi con certezza che la forza rilassante esercita dallo stesso gruppo NO_2 (al posto 1) sopra un atomo situato al posto 3 (pari al 5), deve, in quanto alla sua intensità, stare necessariamente tra quella esercitata sul posto 2 (e sul 6) e quella esercitata sul posto 4. Imperocchè secondo lo schema di Kekulé esiste pei posti 2, 3, 4 tra di loro una differenza soltanto riguardo alle rispettive loro distanze del posto 1, mentrechè tutto il resto è identico; e in quanto a quella differente distanza dal posto 1, il posto 3 trovasi indubbiamente tra i posti 2 e 4.

Questo fatto si presenta sotto tutt'altro aspetto, se si prende per base delle considerazioni la formula grafica della benzina da me stabilita sei anni or sono (1), la quale si avvicina d'assai, sotto più aspetti, allo schema dato da Claus (2), accettato da Ladenburg (3) ed altri, e che vi si identifica in una delle sue proiezioni.

Siccome questo mio modo di vedere intorno alla struttura della benzina non è mai stato pubblicato in un giornale puramente chimico, nè ricordato nel " *Jahresbericht* ", e perciò pare essere rimasto quasi sconosciuto, e in tutti i casi non venne preso in considerazione da coloro che trattarono in seguito questo argomento, così mi sembra opportuno, di ripeterlo qui in sunto. E ciò tanto più inquantochè non solo sin ad oggi non si ebbe a registrare nulla di contradittorio, ma anzi possono essere citati non pochi fatti, che trovano con esso più semplice spiegazione di quella che può essere data dalle altre formole.

Questa mia ipotesi sulla costituzione della benzina, si trova rappresentata dalle figure *a* e *b* a pagina seguente: e ammette, come quelle discusse da Claus e Ladenburg ogni atomo di carbonio in *connessione diretta* con *tre altri* atomi di carbonio, spiegando così la grande stabilità della benzina e dei suoi derivati.

---

(1) *Giornale di Scienze naturali ed economiche,* V, p. 241. Palermo, 1869. Ove sono discusse ancor degli altri fatti, i quali rendono insostenibile la formola di Kekulé.

(2) *Theoretische Betrachtungen u. deren Anwendung zur Systematik.* Freiburg, 1866, pag. 208 e seg.

(3) *Berichte der Chem. Gesellsch.* Berlin, 1869, pag. 140, 272.

Questa disposizione che si comprende dalle due figure, suppone che i dodici atomi si trovino in quattro piani paralleli fra loro; in ciascuno dei piani estremi si trovano tre atomi d'idrogeno 1, 3, 5 e 2, 4, 6; ed in ciascun dei piani medii tre atomi di carbonio, *a*, *c*, *e* e *b*, *d*, *f*. Essa offre la maggior simmetria possibile, conduce ad una eguaglianza assoluta dei sei posti d'idrogeno ed a tre casi d'isomeria pei composti bisostituiti; ma richiede, per ispiegare la formazione dei prodotti d'addizione (1), che si aggiunga l'ipotesi che due atomi di carbonio riuniti fra loro in modo diretto con una *sola valenza* di ognuno, possano venir separati sotto l'influenza del bromo, ecc., se sono inoltre legati per mezzo di altri quattro atomi di carbonio.

Secondo questo modo di vedere intorno alla costituzione della benzina il comportamento *tanto disuguale* tra i composti 1, 3 (pari agli 1, 5) da un lato e le sostanze 1, 2 (ident. colle 1, 6) e le 1, 4 dal-

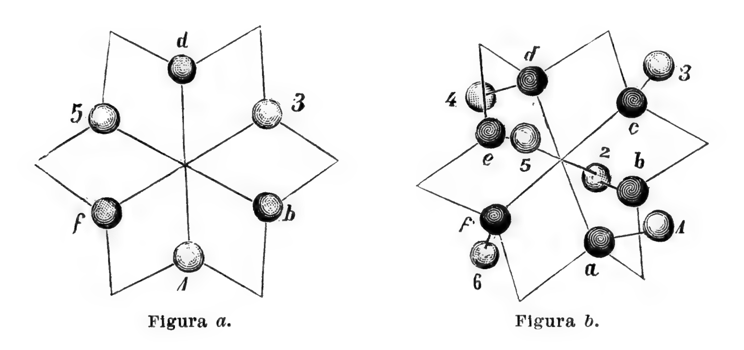


Figura *a*. Figura *b*.

l'altro, non solo facilmente si capisce, ma anzi poteva forse essere preveduto.

Giusta questa formola grafica, gli atomi di carbonio che saturano gli atomi d'idrogeno 4, 2 e 6 *sono* DIRETTAMENTE *legati* coll'atomo di carbonio che porta l'atomo d'idrogeno 1; mentre quest'ultimo atomo di carbonio NON *ha alcuna connessione diretta* coi due rimanenti atomi di carbonio che saturano gli atomi d'idrogeno 3 e 5, ma vi è soltanto indirettamente concatenato. Inoltre i posti 1, 3, 5 stanno da un lato della molecola, e quelli 2, 4, 6 trovansi sul lato opposto. In ogni modo il primo fatto costituisce già per sè una differenza fondamentale tra i posti d'idrogeno 2, 6, 4 da un canto, e quelli 3 e 5 dall'altro; sempre in relazione al posto 1.

È di certo facile a comprendersi che il gruppo NO_2 esercita una maggiore influenza sugli atomi di cloro, bromo, ecc., qualora

i rispettivi atomi di carbonio (e cioè quello saturante il gruppo NO_2) e quello contenente l'elemento alogeno (o il gruppo OH, ecc.), siano tra loro direttamente connessi. E d'altra parte quindi non può recare meraviglia che quell'influenza *si faccia assai più debole* e forse apparisca appena sensibile, se i corrispondenti atomi di carbonio *non* stiano tra loro in diretta connessione, ma si trovino concatenati soltanto per effetto degli altri, anche ove del resto stessero tra loro più vicini che nel precedente caso.

È evidentemente la medesima causa or ora discussa: che anche nella trasformazione dei derivati monosostituiti in composti bisostituiti conduce nella grande maggioranza dei casi alla prevalente formazione dei derivati delle serie 1, 4 e 1, 2, mentre la generazione dei prodotti 1, 3 non avviene mai in modo diretto, se non coll'intervento degli agenti più energici e di natura molto acida, o almeno richiede che la somma dell'acidità del gruppo esistente e dell'entrante debba avere un valore maggiore di quello necessario nella formazione degli altri derivati.

INTORNO A DUE ACIDI BENZOLBISOLFORICI E AI LORO RAPPORTI CON ALTRI COMPOSTI. (1)

Milano, luglio 1875.

Dacchè fu dimostrato che i derivati bisostituiti della benzina possono esistere in tre differenti modificazioni isomere, rispettivamente esprimibili dalle formole:

$$C_6XX'H_4 \qquad C_6XHX'H_3 \qquad C_6XH_2X'H_2$$

(nelle quali X ed X' rappresentano un atomo od un gruppo monovalente), i più distinti chimici si diedero a coltivare con grande preferenza questo campo sperimentale. In seguito ai molteplici lavori di questo genere, non soltanto si ottennero moltissime sostanze novelle e si venne a connettere fra loro nel modo più semplice e a raggruppare con altri ben noti composti nei termini fin allora isolati e apparentemente non sistemabili, ma si giunse inoltre a stabilire in un modo molto concreto la struttura atomistica di tali prodotti di sostituzione, essendo divenuto possibile determinare coll'esperimento da quanti atomi d'idrogeno trovansi l'un dall'altro separati i due gruppi sostituenti l'idrogeno della benzina. In questo modo, p. e., le tre sostanze: pirocatechina, resorcina e idrochinone (note da gran tempo e rimaste senza legame fra loro), vennero riconosciute quali tre modificazioni della biossibenzina, e si giunse a dimostrare che i due gruppi (OH), contenuti in sostituzione di altrettanti atomi d'idrogeno della benzina, stanno nella pirocatechina l'uno a fianco dell'altro, mentre nella resorcina e nell'idrochinone trovansi separati rispettivamente da 1 a 2 atomi d'idrogeno. Così le tre formole:

$C_6(OH)\,(OH)\,H_4$	$C_6(OH)\,H\,(OH)\,H_3$	$C_6(OH)\,H_2\,(OH)\,H_2$
Pirocatechina	Resorcina	Idrochinone

esprimono colla massima certezza la costituzione di questi composti, e press'a poco collo stesso grado di sicurezza è stata deter-

---

(1) Letta nell'adunanza del 29 luglio 1875 del R. Istituto Lombardo di scienze e lettere *(In collaborazione con G. Monselise).*

minata la struttura di quasi tutte le benzine bisostituite a 6 atomi di carbonio; mentre per quelle contenenti più di 6 atomi di questo elemento, può la costituzione molecolare essere dedotta, se non con altrettanta certezza, almeno con grandissima probabilità dagli attuali dati sperimentali. Così ammettono quasi tutti i chimici pei tre acidi benzolbiformici, ossia pei tre acidi ftalici le seguenti formole:

$C_6(CO_2H)\,(CO_2H)\,H_4$
acido ftalico

$C_6(CO_2H)\,H\,(CO_2H)\,H_3$
acido isoftalico

$C_6(CO_2H)\,H_2(CO_2H)\,H_2$
acido tereftalico

di modo che un derivato qualunque corrispondente alla pirocatechina corrisponderebbe anche all'acido ftalico; mentre uno della struttura della resorcina apparterrebbe necessariamente nello stesso tempo coll'acido isoftalico ad una medesima serie; come infine l'idrochinone e l'acido tereftalico sarebbero prodotti di analoga costituzione.

Uno degli argomenti più importanti contro l'accettazione di queste ultime formole, si trova nei dati relativi al modo di comportarsi di un solfo-acido scoperto da Hofmann e Buckton [1] nel 1856, e descritto sotto il nome d'acido benzolbisolforico. Questo acido, secondo le esperienze concordanti di W. Koerner [2] e Ross Garrick [3], si trasforma quantitativamente in resorcina, se si sostituiscono con due residui d'acqua (OH) i suoi due gruppi monovalenti (SO_3H), e perciò dovrebbe esprimersi colla formola:

$$C_6(SO_3H)\,H\,(SO_3H)\,H_3$$

D'altra parte viene asserito dallo stesso Garrick (l. c.) e confermato poscia da Fittig [4], che per la sostituzione dei due gruppi (SO_3H) del medesimo acido benzolbisolforico con due gruppi carbossilici (CO_2H) per l'intermedio del corrispondente cianuro, risultò dell'acido tereftalico; mentre, in base alle esposte formole, doveva attendersi la formazione dell'acido isoftalico. Ciò almeno

(1) *Ann. Chem. Pharm.*, C., pag. 157.

(2) *Giornale di Scienze nat. ed econom.*, V, pag. 255. Seduta del 13 giugno 1869.

(3) *Zeitschrift für Chemie*, V, pag. 550. Agosto 1869.

(4) *Ann. Chem. Pharm.*, CLXXIV, pag. 122.

se non si voglia ammettere che in una delle accennate metamorfosi avvenga uno spostamento molecolare, proveniente sia dall'alta temperatura alla quale si compie la reazione, sia dalla presenza di composti cianici. Se non che, non era d'altronde impossibile che il descritto acido benzolbisolforico fosse, anzichè una sostanza unica, una miscela di due sostanze isomere delle rispettive formole:

$$C_6(SO_3H)\,H\,(SO_3H)\,H_3 \qquad\qquad C_6(SO_3H)\,H_2(SO_3H)\,H_2$$

e che perciò la resorcina e l'acido tereftalico, invece di derivare dal medesimo solfo-acido, derivassero la prima dall'uno dei due solfo-acidi, ed il secondo dall'altro di questi. E perciò nelle condizioni in cui si fecero le esperienze, non ambedue i solfo-acidi fornirono i corrispondenti prodotti, sia perchè uno del solfo-acidi restava inalterato, sia perchè il prodotto intraveduto si distrusse.

Per risolvere tale quistione e trovar la ragione dei fatti tra loro tanto contradditori ed in opposizione alle formole generalmente ammesse, ci parve necessario un accurato studio dell'acido benzolbisolforico, sotto il suesposto punto di vista. E sono appunto i risultati di tali studi che abbiamo l'onore di sottoporre all'apprezzamento di questo illustre Corpo accademico. Le nostre esperienze hanno dimostrato " che il cosidetto acido benzolbisolforico, *anzichè una sostanza unica*, è una miscela *di due acidi isomeri diversi;* che in questi sono distinti essenzialmente nei loro sali, nei cloruri, come pure nelle loro amidi; che ponno essere trasformati, l'uno nel nitrile dell'acido isoftalico, l'altro in quello del tereftalico, che, sottoposti all'azione della potassa fusa ad una temperatura superiore a 230°, forniscono ambedue questi solfoacidi un unico prodotto, la stessa *resorcina,* invece di due sostanze isomere. Ne viene la conseguenza che l'idrochinone, il quale dovrebbe formarsi dall'uno dei due acidi, si trasforma in resorcina sotto l'influenza dell'alta temperatura alla quale si compie quest'ultima reazione. Per dimostrare finalmente quale dei due solfoacidi sia quello corrispondente alla resorcina e quale quello che dovrebbe dare l'idrochinone, li abbiamo trasformati nei corrispondenti solfo-composti, essendo più che probabile che la trasformazione dei gruppi SO_3H in quelli SH possa essere eseguita senza spostamento molecolare; nel qual caso erano da aspettarsi due composti solforati

$$C_6(SH)\,H\,(SH)\,H_3 \qquad\qquad C_6(SH)\,H_2(SH)H_2$$

tio-resorcina — tio-idrochinone

che con somma probabilità dovevano presentare le stesse differenze nelle loro proprietà fisiche di quelle esistenti fra resorcina e idrochinone. L'esperienza ha pienamente confermato anche questa previsione.

Il miglior modo per preparare gli acidi benzolbisolforici consiste nel disciogliere 2 parti di benzina cristallizzabile in 3 parti di una miscela di 1 volume di acido solforico distillato e 2 volumi di acido solforico fumante, e nel riscaldare, senz'altro, l'acido benzolbisolforico greggio così ottenuto con acido solforico fumante per 3 a 5 ore ad una temperatura fra 200° e 245° (impiegando 4 volumi del primo e 3 volumi del secondo). Risulta così una massa nera, assai densa, e che disciolta poi in acqua, viene neutralizzata quasi completamente, con fina polvere di marmo.

Separato in seguito per filtrazione il gesso che se ne forma, e la maggior parte delle materie coloranti, si elimina il resto di queste ultime completando la neutralizzazione con un po' di carbonato di piombo, e precipitando il piombo discioltosi con acido solfidrico. Mediante carbonato potassico, si trasformano poscia i sali di calcio in sali di potassio, e si concentra infine il liquido filtrato, ed ora incoloro, sino a cristallizzazione.

Ottengonsi per tal modo cristalli di due specie, i quali devono essere meccanicamente separati. Risultano, cioè, grandi prismi incolori, magnificamente sviluppati, e laminette sottili, quasi sempre leggermente colorate, di forma irregolare e di sviluppo incompleto.

I due sali possiedono la medesima composizione centesimale, corrispondente alla formola:

$$C_6 H_4 S_2 O_6 K_2 + H_2 O;$$

ma derivano da due acidi diversi, corrispondente il primo all'acido isoftalico ed avente perciò la formola:

$$C_6 (SO_3H) H (SO_3H) H_3,$$

mentre il secondo appartiene coll'acido tereftalico alla medesima serie, e possiede la formola:

$$C_6 (SO_3H) H_2 (SO_3H) H_2.$$

Designeremo rispettivamente questi acidi col nome di acido α– e β–*benzolbisolforico*, seguendo l'esempio dato da Hofmann, che distinse le due nitraniline corrispondenti ai nostri acidi similmente con α– e β–nitroanilina, e faremo osservare ancora che il primo dei due acidi forma sempre il prodotto principale della reazione, mentre del secondo solfo-acido la piccola quantità va crescendo e diminuendo colla temperatura e durata dell'azione dell'olio di vitriolo sull'acido benzolbisolforico.

Dai sali potassici purificati risultano i due acidi liberi per l'aggiunta ad essi di un grande eccesso di acido solforico, per la successiva separazione del solfato potassico con alcool, e per la eliminazione, infine, dell'eccesso di acido solforico mediante barite.

Gli acidi liberi così ottenuti sono ambidue cristallizzabili, deliquescenti, e non offrono grandi differenze nelle proprietà fisiche. Da essi si prepararono i sali corrispondenti, i quali, in molti riguardi, sono assai diversi; e in generale, i sali dell'acido α-benzolbisolforico cristallizzano più facilmente e superano di molto quelli dell'acido β-benzolbisolforico nel perfetto sviluppo dei loro cristalli.

Derivati dell'acido α-benzolbisolforico

corrispondente all'acido isoftalico.

Sale potassico: $C_6\,(SO_3K)\,H\,(SO_3K)\,H_3 + H_2\,O$.

Questo sale, come fu già detto, forma grandi prismi incolori e di splendore quasi adamantino. È insolubile nell'alcool assoluto, ed è molto solubile nell'acqua, della quale 100 parti a 100° disciolgono 105.772 di sale anidro. Quest'ultimo sopporta, senza scomporsi, una temperatura di 228°.

Il sale contiene una molecola di acqua di cristallizzazione, come risulta dalla formola superiore, e precisamente:

5,41 % (quantità calcolata); 5,55 % (quantità trovata).

Sale baritico: $C_6 \overset{\diagup Ba \diagdown}{(SO_3)\,H\,(SO_3)} H_3 + 2H_2\,O$.

Esso cristallizza facilmente, e precisamente, se da una soluzione concentrata, in aghi incolori aggruppati in sfere; e se da

una più diluita, in grandi prismi incolori, i quali talora sono perfettamente trasparenti, talora invece totalmente o parzialmente opachi. Nel primo caso i cristalli sono dotati di magnifico splendore.

Esso contiene 2 molecole di acqua di cristallizzazione, e precisamente:

8,80 % (quantità calcolata); 8,87 % (quantità trovata)

ed è molto solubile nell'acqua, della quale 100 parti a 100° disciolgono 44-24 di sale anidro.

Sale piombico: $C_6 \overset{\diagup Pb \diagdown}{(SO_3)\,H\,(SO_3)} H_3 + 2H_2O.$

Questo sale rassomiglia molto al sale di bario, col quale, a quanto pare, è isomorfo. Fino alla temperatura di 228° non si scompone; è assai solubile nell'acqua, della quale 100 parti a 26° disciolgono 86,2 di sale anidro. Contiene anch'esso due molecole di acqua di cristallizzazione, le cui quantità calcolate e trovate sono:

7,51 % (calcolata); 7,508 % (trovata).

I sali di *rame,* di *cadmio* e di *soda* sono anch'essi cristallizzabili, e si distinguono per una grandissima solubilità nell'acqua fredda, ond'è anzi molto difficile ottenerli in cristalli isolati e ben sviluppati. Quello di cadmio cristallizza in piccoli prismi; gli altri due in lunghi aghi; incolori quelli del sale sodico:

$$C_6\,(SO_3Na)\,H\,(SO_3Na)\,H_3 + 4H_2O$$

bleu pallido quelli del sale di rame:

$$C_6 \overset{\diagup Cu \diagdown}{(SO_3)\,H\,(SO_3)} H_3 + 6H_2O.$$

α-bicianobenzina: (Nitrile isoftalico) $C_6\,(CN)\,H\,(CN)\,H_3$.

Distillando a secco una miscela dell'*α*-benzolbisolfato potassico con ferro-cianuro potassico (o meglio con cianuro potassico) risulta l'*α-bicianobenzina* inquinata con carbonato ammonico. La si puri-

fica facilmente, lavandola con acqua e cristallizzandola dall'alcool, nel quale, specialmente a caldo, è molto solubile. Cristallizza in aghi filiformi fondenti a 156°, e per l'ebollizione con potassa caustica, si trasforma facilmente in ammoniaca ed isoftalato potassico. L'acido isoftalico così ottenuto è completamente solubile in acqua, dà il caratteristico sale baritico solubile, e fonde al di sopra di 320°.

Cloruro dell'acido α-benzolbisolforico: $C_6 (SO_2Cl) H (SO_2Cl) H_3$.

L'*α-benzolbisolfato potassico anidro*, se riscaldato con due parti di percloruro di fosforo, fornisce, sotto vivissima reazione, questo corpo. Lavato il prodotto con acqua calda, lo si discioglie nell'etere, si asciuga la soluzione con cloruro calcico, e dopo averla filtrata, la si abbandona alla spontanea evaporazione. Risultano grandi prismi incolori, di odore particolare e fusibili a 63°.

Amide dell'acido α-benzolbisolforico: $C_6(SO_2NH_2) H (SO_2NH_2) H_3$.

Si ottiene questa bella sostanza facendo agire dell'ammoniaca concentrata sull'ora descritto cloruro, e purificando il prodotto per successive cristallizzazioni. Risultano, per tal modo, degli aghi stiacciati, aventi l'aspetto dell'acido benzoico sublimato e che fondono a 229° senza sublimarsi.

Tioresorcina. — Per la riduzione del descritto cloruro mediante stagno ed acido cloridrico, risulta un prodotto oleoso, che facilmente si purifica distillandolo prima con una corrente di vapore acqueo, indi per sè. Ottiensi una massa aghiforme, perfettamente incolora e di un odore aromatico ricordante quello delle foglie di alcune specie di geranio.

Il composto si comporta interamente come i tiofenoli; fornisce composti metallici; fonde a 27°,1 e distilla, senza alterarsi, a 245° (non corretto).

Tanto il descritto composto come il cloruro si dimostrarono identici alle sostanze che Pazschke [1] ottenne nel 1870 dal benzolbisolfato sodico greggio; di modo che resta provato che questo chimico, senza accorgersene, aveva già nei 1870 in mano un sale press'a poco puro dell'acido α-benzolbisolforico.

---

(1) *Journ. für prakt. Chemie*, (2), vol. II, pag. 418.

Derivati dell'acido β-benzolbisolforico.

corrispondente all'acido tereftalico.

Sale potassico: $C_6(SO_3K)\,H_2(SO_3K)\,H_2 + H_2O$.

I cristalli di questo sale sono sempre assai imperfetti nel loro sviluppo; risultano il più delle volte leggermente colorati, e presentano su alcune facce uno splendore di madreperla. Nell'acqua bollente sono anch'essi molto solubili, però meno di quelli dell'α-composto, e 100 parti di acqua a 100° sciolgono 66,6 di sale anidro. Contiene una sola molecola d'acqua di cristallizzazione, della quale la quantità calcolata e quella trovata sperimentalmente sono:

5,41 % (calcolata); 5,55 % (trovata).

Sale baritico: $C_6 \overset{\diagup Ba \diagdown}{(SO_3)\,H_2(SO_3)}\,H_2 + H_2O$.

Questo sale è assai meno solubile nell'acqua che il corrispondente α-composto. Si separa dalla soluzione in croste bianche ed opache formate da aghi microscopici. Esso contiene una sola molecola di acqua di cristallizzazione, e non una molecola e mezza, come indicava il Garrick. La quantità di acqua calcolata e trovata rispettivamente è espressa da

4,60 % (calcolata); 4,87 % (trovata)

e la differenza ora accennata fa supporre che il sale di Garrick contenesse ancora una certa quantità dell'α-composto.

Riguardo alla sua solubilità, 100 parti di acqua a 100° sciolgono soltanto 7,19 parti di sale anidro.

Sale di piombo: $C_6 \overset{\diagup Pb \diagdown}{(SO_3)\,H_2(SO_3)}\,H_2 + H_2O$.

Questo sale è costituito di piccoli cristalli granulosi, i quali, sotto al microscopico, si dimostrano come mammelloni formati da aghi radialmente raggruppati. Anch'esso, al pari del sale di bario, presenta una minore solubilità del corrispondente α-composto; però la differenza non ne è così grande. Parti 100 di acqua disciolgono a 26° C. parti 24,9 di sale.

Esso contiene 1 molecola di acqua di cristallizzazione.

β-bicianobenzina (Nitrile tereftalico): $C_6\,(CN)\,H_2(CN)\,H_2$.

Questo composto si ottiene dal β-benzolbisolfato potassico nello stesso modo che l'α-composto corrispondente dall'α-sale. Il prodotto della distillazione secca è sempre magnificamente cristallizzato in grandi aghi stiacciati e splendenti, e la rendita è assai maggiore di quella dell'α-composto. È pochissimo solubile nell'alcool anche bollente, dal quale, per raffreddamento, si separa quasi completamente. Fonde a 222°, ma comincia a sublimarsi già a 153°. Trattato con una soluzione di potassa alcoolica, si trasforma quantitativamente in acido tereftalico.

Cloruro dell'acido β-benzolbisolforico: $C_6(SO_2Cl)\,H_2(SO_2Cl)H_2$.

L'azione del percloruro di fosforo sul β-benzolbisolfato potassico si compie in modo assai più calmo che quella dello stesso corpo sull'α-benzolbisolfato potassico, e fornisce il prodotto direttamente cristallizzato. Esso è meno solubile nell'etere dal quale si separa sotto forma di lunghi aghi trasparenti, fondenti a 131°.

Amide β-benzolbisolforica: $C_6(SO_2NH_2)\,H_2(SO_2NH_2)\,H_2$.

Questa amide cristallizza facilmente dall'acqua (nella quale è poco solubile) sotto forma di sottilissime tavolette; mentre dall'alcool bollente, nel quale è ancor meno solubile, si separa sotto forma di piccole tavole bene sviluppate, fondenti a 288° senza sublimarsi.

Tio-idrochinone. — Riducendo il cloruro β-benzolbisolforico mediante l'idrogeno nascente (da stagno e acido cloridrico), si ottiene direttamente un sublimato cristallino, formato di pagliette esagonali molto splendenti. Per purificare questa sostanza, che dev'essere considerata come idrochinone, nel quale i due atomi di ossigeno sono sostituiti da due di solfo, la si distilla col vapore acqueo, e la si cristallizza poscia dall'alcool bollente, nel quale è poco solubile. Risultano da ciò delle tavolette esagonali, ordinariamente assai sottili, del tutto incolore, e che all'aria poco a poco subiscono parziale ossidazione, con formazione di una polvere gialla. Fonde a 98°; possiede un odore aromatico che ricorda di lontano quello del *tropaeolum;* fornisce composti metallici, dei quali quello piombico costituisce un precipitato rosso-arancio, che non subisce alterazione alcuna se riscaldato per alcune ore a 200° con potassa caustica concentratissima.

INDICE

Milano, Tipografia degli Operai (Società Cooperativa)